Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

# Über die Komplexbildung und einige physiko-chemische Konstanten der Quecksilber-Haloide.

Inaugural-Dissertation,

die nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät

der Kgl. Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

am Donnerstag, den 30. Juli

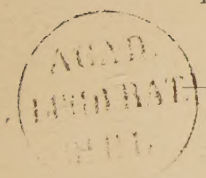
um $10^1/_2$ Uhr vormittags

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

**Miles S. Sherrill.**

Opponenten:

Herr Dr. phil. **W. H. MacLauchlan**
Herr Dr. phil. **R. B. Denison.**



Leipzig
Wilhelm Engelmann
1903.

Sonder-Abdruck aus:
Zeitschrift für physikalische Chemie. XLIII. Bd. 6. Heft.

Meinen Eltern

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Geheimen Regierungsrat
Professor Dr. **A. Ladenburg**

für das mir während meiner Breslauer Studienzeit bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548201_0101

## Einleitung.

Es ist durch viele Beobachtungen festgestellt worden, dass sich Merkurihaloide mit den Ionen der Halogene zu komplexen Anionen vereinigen. So bemerkte Miahle[1]) schon vor vielen Jahren, dass Sublimat in Chloridlösungen viel löslicher ist als in reinem Wasser. Ferner fand er, dass sich Kalomel in konzentrierten Chlornatriumlösungen in allerdings nur geringem Masse unter Bildung von Merkurichlorid und Ausscheidung von metallischem Quecksilber auflöst. Durch Messungen der Löslichkeit von Kalomel in verschiedenen Chloridlösungen kamen Richards und Archibald[2]) zu dem Schlusse, dass das komplexe Anion $(HgCl_2)(Cl')_2$ sei. Zu derselben Ansicht wurden auch Le Blanc und Noyes[3]) geführt auf Grund von Bestimmungen der Gefrierpunktsänderungen, welche Zusätze von $HgCl_2$ zu verdünnten Chloridlösungen bewirken. Dieselben Autoren weisen ausserdem noch auf die mögliche Existenz der Komplexe $(HgCl_2)_2(Cl')_2$ und $(HgCl_2)(Cl')_3$ hin.

Jander[4]) hat zuerst durch Messung der Löslichkeitserhöhung, welche die Merkurihaloide durch die entsprechenden Alkalihaloide erfahren, quantitativ die Frage in Angriff genommen, welche Formeln diese anionischen Merkurihaloidkomplexe besitzen, und in welchem Betrage sie sich bilden. Seine Schlüsse, dass die Typen der Formel $(HgCl_2)(Cl')$ entsprechen, beruhen jedoch auf noch unbewiesenen Annahmen, die sich im folgenden als korrekturbedürftig herausstellen werden.

Dass jedoch die Typen der Komplexe auch in Lösung sehr mannigfaltig sind — wenn auch vielleicht einer derselben vorzugsweise vorhanden ist — lehrt schon die Tatsache, dass eine ganze Reihe verschiedener Komplexverbindungen in fester Form, namentlich beim

---

[1]) Journ. der Pharmazie **26**, 108; Ann. Chim. Phys. (3) **5**, 177 (1842).
[2]) Proc. of the Amer. Acad. **37**, 347 (1902); Diese Zeitschr. **40**, 385 (1902).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 389 (1890).
[4]) Inaug.-Dissert. Breslau 1902; Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 688 (1902).

Chlorid, bekannt sind, die nach dem Nernstschen Verteilungssatz auch zu endlichem Betrage in den Lösungen vorhanden sein müssen, aus denen sie sich abscheiden.

Bezeichnen wir das Merkurihaloid (Neutralteil)[1]) mit $N$, das Halogenion (Einzelion)[1]) mit $X$, so sind folgende feste Verbindungen bekannt (s. Dammer, Handbuch):

beim Chlorid ($X = Cl$): $N_1X_1$, $N_1X_2$; $N_2X_1$; $N_3X_1$; $N_3X_1$, $N_3X_4$; $N_4X_2$; $N_2X_2$.
beim Bromid ($X = Br$): $N_1X_1$, $N_1X_2$.
beim Jodid ($X = J$): $N_1X_1$, $N_1X_2$; $N_2X_2$; $N_3X_2$.
beim Cyanid ($X = CN$): $N_1X_1$; $N_3X_4$.

Wenn nun auch hiernach die Konstitution der Lösungen sehr kompliziert sein könnte, so wäre es doch nach anderweitigen Erfahrungen auch möglich, dass einer der Komplextypen besonders vorherrscht. So haben z. B. kürzlich Bodländer und Fittig[2]) nachgewiesen, dass in den Chlorsilberammoniaklösungen nur das komplexe Kation $Ag_1(NH_3)_2^{\cdot}$ nachweisbar ist, trotzdem sich aus den Lösungen bekanntlich Verbindungen mit den Kationen $Ag_2(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$ und $Ag_1(NH_3)_3^{\cdot}$ abscheiden. Und besonders wichtig für uns ist der Nachweis von Le Blanc und Noyes[3]), dass Lösungen, aus denen $K(HgCl_2.Cl) + H_2O$ kristallisiert, nach ihren Gefrierpunkten ein Anion mit mindestens 3 $Cl'$ auf ein $HgCl_2$ in überwiegender Menge enthalten müssen.

Die Auflösung der Merkurihaloide (wobei die Cyanverbindungen eingeschlossen seien) in Alkalihaloidlösungen vollzieht sich unter Komplexbildung nach folgender allgemeiner Gleichung:

$$m\,HgX_2 + n\,X' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n. \qquad (1)$$

Aus dieser Gleichung können wir die Konzentrationen des komplexen Anions ausdrücken. Denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für das Gleichgewicht dieser Reaktion die Formel:

$$[(HgX_2)_m(X')_n] = K_1.[(HgX_2)]^m[X']^n. \qquad (2)$$

Die eckigen Klammern bedeuten, wie üblich, die Konzentration der eingeschlossenen Molekelgattung in Molen pro Liter. Ferner ist $K_1$ die sogenannte Komplexkonstante, deren Bedeutung sich daraus ergibt, dass sie die Konzentration des komplexen Anions darstellt, wenn diejenigen des Neutralteiles, sowie des Einzelions gleich eins gemacht werden.

[1]) nach der Definition von Abegg und Bodländer, Zeitschr. für anorgan. Chemie **20**, 471 (1899).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 597 (1902).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 396 (1890).

Demnach hängt die Konzentration eines komplexen Anions, wie es aus dem Massenwirkungsgesetz aus Gleichung (2) hervorgeht, allein von der Grösse seiner Komplexkonstante und den Konzentrationen des Neutralteiles und des Einzelions ab. Nach Abegg-Bodländer[1]) ist anzunehmen, dass mit abnehmender Elektroaffinität die Neigung zur Komplexbildung zunimmt. Demnach sollte die Komplexkonstante von $HgCl_2$ über $HgBr_2$, $HgJ_2$ bis zum $Hg(CN)_2$ wachsen. Anderseits nimmt aber die Löslichkeit, d. h. die maximale Konzentration des Neutralteiles vom Chlorid bis zum Jodid ab, während sie beim Cyanid bedeutend grösser ist.

Wenn also für jedes der vier Halogene die Typen der verschiedenen Komplexe gleich wären, so sollten sich beim Cyanid die kompliziertesten Verhältnisse einstellen, da hier die Komplexkonstanten sehr gross sind, und die Konzentration des Neutralteils besonders hoch werden kann, während für die drei übrigen Haloide das Anwachsen der Komplexkonstante von *Cl* zu *J* mindestens zum Teil kompensiert werden muss durch die in derselben Richtung abnehmende maximale Neutralteilkonzentration.

Die interessanten in diesen Lösungen herrschenden Gleichgewichtserscheinungen zu studieren und womöglich die massgebenden Konstanten zu ermitteln, wie es ähnlich von Hellwig[2]) an Silbersalzen bereits versucht und teilweise durchgeführt ist, war auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg die Aufgabe vorliegender Arbeit.

Wie aus folgendem hervorgeht, hat sich in der Tat ein zahlenmässiger Vergleich der Neigung zur Komplexbildung auf verschiedenen Wegen gewinnen lassen.

## Theoretischer Teil.

**I. Löslichkeit der Merkurosalze.** Es ist eine bekannte Tatsache, dass sich alle Merkurosalze in wässrigen Lösungen in metallisches Quecksilber und das entsprechende Merkurisalz zersetzen. Dieser Vorgang ist bereits von Behrend[3]) für das Jodür erwähnt, später ausführlich von Ogg[4]) und Abel[5]) untersucht worden und entspricht folgendem Gleichgewicht:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 450 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 187 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 474 (1893).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 285 (1898).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 377 (1901).

Es ist nun interessant zu beobachten, dass die Zersetzung bei Gegenwart von Alkalihaloiden bedeutend weiter vor sich geht, so wie von Richards[1]) und Archibald[1]) für das Chlorid und besonders von Abegg und Frau Haber geb. Immerwahr[2]) für die andern Haloide nachgewiesen wurde. Bei der Einwirkung von Alkalihaloiden auf Merkurohaloid können wir nach diesen Arbeiten eine Erklärung für diese grössere Zersetzlichkeit darin finden, dass ein Teil der Zersetzungsprodukte in solcher Lösung durch chemische Bindung verschwindet. Es vereinigt sich nämlich das entstandene Merkurisalz mit dem Alkalisalze zu einem Komplex, wodurch die aktive Masse des freien am Gleichgewicht (3) direkt beteiligten Merkurisalzes verkleinert wird. Da in Gleichung (3) (siehe unten) die Konzentration des metallischen Quecksilbers als Bodenkörper konstant ist, so muss mit einer Verkleinerung der Merkurisalz-Konzentration eine Verkleinerung der Merkurosalz-Konzentration parallel laufen, d. h. das Merkurosalz bildet neues Merkurisalz (und *Hg*), bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist. Zu demselben Gleichgewichtszustande gelangen wir natürlich auch durch Schütteln der Alkalimerkurihaloide mit Quecksilber, wie Abegg und Frau Haber[3]) konstatieren konnten.

Für die Gleichgewichte, welche ich im folgenden besprechen will, kommen folgende Formeln in Betracht:

| Gleichgewichte | Gleichgewichtskonstante | |
|---|---|---|
| $Hg_2X_2 \rightleftarrows HgX_2 + Hg$ | $K = \frac{[HgX_2]}{[Hg_2X_2]}$ | (3) |
| $m\,HgX_2 + n\,X' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n$ | $K_1 = \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[(HgX_2)]^m[X']^n}$ | (4) |
| $HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2\,X'$ | $K_2 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}][X']^2}{[HgX_2]}$ | (5) |
| $Hg_2X_2 \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,X'$ | $K_3 = \frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}][X']^2}{[Hg_2X_2]}$ | (6) |

$K_1$ ist die oben schon erwähnte Komplexkonstante, $K_2$ ist die Dissociationskonstante des betreffenden Merkurisalzes, und $K_3$ diejenige des Merkurosalzes.

Zur Bestimmung der Formel des gebildeten Komplexes können wir verschiedene Methoden anwenden. Haben wir z. B. Merkurosalze als

---

[1]) Loc. cit., qualitativ bereits von Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 45 (1897) nachgewiesen und von Abel (loc. cit. 381) richtig gedeutet.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 688 (1902).

[3]) Siehe Abegg und Haber, loc. cit. S. 690

Bodenkörper, d. h. ist die Konzentration dieses Salzes in der Lösung konstant, dann muss nach (3) auch die Konzentration des freien Neutralteiles $HgX_2$ konstant sein, d. h. das Merkurohaloid ist nach Abegg[1]) wie eine schwerer lösliche Modifikation des gewöhnlichen Merkurihaloids aufzufassen. Wenn wir nun die Menge des Einzelions variieren, dann muss die Beziehung gelten:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^n} = K_1 . [HgX_2]^m = K_4. \quad (7)$$

Unter der Annahme, dass das gesamte gelöste Merkurihaloid in Komplexbindung sich befindet, können wir $K_4$ aus der Löslichkeit des Merkurosalzes berechnen. Es sei hier wie stets im folgenden $a$ die Anfangskonzentration des Alkalihaloids, und $c$ diejenige des im Komplex gebundenen Merkurihaloids, also hier die Löslichkeit des Merkurosalzes, so ist:

$$K_4 = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}, \quad (8)$$

eine Beziehung, die sich aus Gleichung (4) und (7) ergibt. Hier und weiterhin ist vollständige Dissociation des Alkalihaloids und des gebildeten Komplexsalzes in die entsprechenden Ionen angenommen worden, was zwar nicht exakt ist, doch sicher nicht die Grössenordnung der Konstanten berühren kann. Setzen wir nun in Gleichung (8) für $m$ und $n$ Werte ein, welche eine Konstanz des Ausdruckes bewirken, so ist dadurch die Formel des Komplexes gegeben.

**II. Die Messung der E. K. von Konzentrationsketten** des Typus $Hg \mid$ (Merkurihaloidlösung)$_1 \mid$ (Merkurihaloidlösung)$_2 \mid Hg$ bietet eine andere Methode, welche von der Konstanz der Konzentration des Neutralteiles unabhängig ist.

Diese Methode ist aber für die Haloide *Cl*, *Br*, *J* nur bei solchen Merkurisalzkonzentrationen anwendbar, die in maximo der Löslichkeit des Merkurosalzes entsprechen, da bei höhern Konzentrationen der Überschuss beim Kontakt mit der *Hg*-Elektrode sich ausscheiden würde.

Aus den E. K. lässt sich nun nach der Bodländerschen Methode[2]) $m$, und im Anschluss daran auch $n$ berechnen, indem man nämlich die Molekularkoeffizienten der am Gleichgewicht beteiligten Ionen aus den mit ihnen durch das Massenwirkungsgesetz verknüpften Metallionenkonzentrationen ermittelt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 690 (1902).

[2]) Festschrift zum siebzigsten Geburtstage von Dedekind. Braunschweig 1901. Siehe auch Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 597 (1902).

Für jede Merkurisalzlösung muss nämlich eine Gleichung der Form gelten:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m[X']^{2m+n}} = K_5 = \frac{K_1}{K_2^m}, \quad \text{also} \quad [Hg^{\cdot\cdot}]^m = \frac{1}{K_5} \cdot \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^{2m+n}}. \tag{9}$$

Daraus ergibt sich für zwei Lösungen 1 und 2:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]_1 [X']_2^{2m+n}}{[(HgX_2)_m(X')_n]_2 [X']_1^{2m+n}}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{10}$$

Mit den vorhin eingeführten Bezeichnungen (siehe vorige Seite) wird hieraus:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1(a_2 - \frac{n}{m} c_2)^{2m+n}}{c_2(a_1 - \frac{n}{m} c_1)^{2m+n}}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{11}$$

Wählt man die Konzentration des Einzelions in beiden Fällen gleich, so wird:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{12}$$

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn man $c_1$ und $c_2$ gegen $a_1 = a_2$ sehr klein macht, d. h. mit Lösungen arbeitet, die an Quecksilbersalz sehr verdünnt sind.

Da nun nach der Nernstschen Formel: $E_{25^0} = 0{\cdot}0295 \log \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$ ist, so ergibt sich aus (12): $E = \frac{0{\cdot}0295}{m} \log \frac{c_1}{c_2}$, und daraus folgt:

$$m = \frac{0{\cdot}0295}{E} \log \frac{c_1}{c_2}. \tag{13}$$

$m$ muss natürlich eine ganze Zahl sein.

Hat man $m$ festgestellt, so lässt sich durch Messung der E. K. irgend einer andern Kette, wo die Konzentrationen der Einzelionen verschieden sind, in analoger Weise der Wert von $n$ aus Gleichung (11) berechnen. Diese komplizierte Gleichung lässt sich am einfachsten durch Probieren auflösen, was dadurch sehr erleichtert wird, dass $n$ ebenfalls eine ganze Zahl sein muss.

Unter Annahme der so gefundenen Formel kann man dann nach Gleichung (2) das Verhältnis $\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$ und damit die E. K. jeder beliebigen solche Ketten berechnen und durch Vergleich der gefundenen und der berechneten Werte entscheiden, wie weit diese Formel für andere Verdünnungen noch gültig ist.

Um die Konstante $K_5$ aus Gleichung (9) für alle drei Halogenverbindungen in ihrem absoluten Wert feststellen zu können, ist es erforder-

lich, die Konzentration der Merkuriionen zu kennen. Luther[1]) hat aus Versuchen von Ogg[2]) das „absolute" Potential $^1/_{10}$-norm. $Hg_2(NO_3)_2$ in $^1/_{10}$-norm. $HNO_3$ zu — 1·016 Volt berechnet. Daraus ergibt sich das Potential gegen die Normalelektrode zu — 0·456 Volt. Indem wir nach Morse[3]) für das Merkurinitrat in $^1/_{10}$-norm. Lösung (mit $^1/_{10}$-norm. $HNO_3$) den Dissociations- grad 0·4 annehmen, und nach Ogg[2]) und Abel[2]) den Dissociationsgrad des Merkuronitrats dem des Merkurinitrats in gemeinsamer Lösung gleichsetzen, erhalten wir mittels der Nernstschen Formel[4]):

$$0{\cdot}466 = 0{\cdot}0295 \log \frac{0{\cdot}04}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE}^{-}},$$

und daraus die Konzentration der Merkuroionen in der Normalelektrode:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE} = 6{\cdot}3.10^{-18}.$$

Nach Messungen von Abel[2]) ist nun das Verhältnis der Merkuro- zu den Merkuriionen $\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}$ beim Gleichgewicht mit $Hg$ gleich 120, woraus sich die Konzentration der Merkuriionen in der Normalelektrode ergibt: $[Hg^{\cdot\cdot}]_{NE} = 5{\cdot}3.10^{-20}$.

Unter Zugrundelegung dieser Werte lassen sich die Konzentrationen der Merkuriionen in den Lösungen, welche wir gegen die Normalelektrode geschaltet haben, nach der Nernstschen Formel für Konzentrationsketten berechnen[5]). Durch Einsetzen der so gefundenen Werte in Gleichung (9) erhalten wir die Konstante $K_5$ für die Komplexbildung aus Merkuri- und Halogenionen, welche wir so für die drei Halogene vergleichen können.

Im Falle, dass Merkurosalz als Bodenkörper vorhanden ist, können wir ferner mit Hilfe des eben gefundenen Wertes $[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE}$ das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes berechnen, da die Halogenionenkonzentration

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **36,** 402 (1902). [2]) Loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41,** 714 (1902).

[4]) Hierbei wurde nach dem Vorgang von Wilsmore (Zeitschr. f. physik. Chemie **35,** 306. 1900) für die Diffusionskette als ungefähr richtige Korrektion 0·010 Volt benutzt, wodurch der Wert 0·456 in 0·466 verändert wird. Dieser Wert kann wenigstens als nahezu richtig gelten, so dass die hieraus berechneten Quecksilberionenkonzentrationen der Grössenordnung nach zutreffen werden. Eine Bestimmung der gleichen Konzentrationskette von Behrend (l. c.) weicht von der oben benutzten Zahl erheblich ab. Die Behrendsche Zahl hat Wilsmore zu einer Löslichkeitsberechnung des $Hg_2Cl_2$ benutzt; wir haben dieses Resultat nicht acceptiert, da die zu Grunde liegende Messung nach unsern und andern Befunden (siehe S. 37 und 41) zweifelhaft erscheint.

[5]) Natürlich mit der gleichen prozentischen Unsicherheit im Absolutwert, wie die der Normalelektrode.

bekannt ist, und die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration aus der E. K.-Messung hervorgeht.

Ist weiter die Komplexkonstante $K_1$ für die Bildung des Komplexes aus Neutralteil und Einzelion bekannt, so lässt sich die Dissociationskonstante $K_2$ des Merkurihaloids aus Gleichung (9) berechnen. Es ist nämlich:

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{14}$$

Wir haben schon auf Seite 9 darauf hingewiesen, dass das Merkuricyanid ein etwas anderes Verhalten hat, als die andern Haloide. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass dasselbe sich nicht merklich mit metallischem Quecksilber zu Merkurocyanid umsetzt. Denn während bei den Haloidverbindungen zuerst das Löslichkeitsprodukt der Merkurosalze bei steigender Quecksilberkonzentration der Lösung erreicht wird, wie Abel[1]) bereits auseinandersetzt, so wird bei den Cyanverbindungen dasjenige des Merkurisalzes zuerst erreicht. Es scheidet sich nämlich beim Zusammenbringen von $KCN$ und $Hg_2(NO_3)_2$ nicht Quecksilbercyanür ab, sondern man erhält Quecksilbercyanid und metallisches Quecksilber.

Aus diesem Grunde können wir beim Cyanid die Messungen der E. K. bis zur Sättigung an $Hg(CN)_2$ fortsetzen, und so die Richtigkeit der Formel für das Komplexanion in weitern Grenzen prüfen, als bei den andern Haloiden. Es ist jedoch zu beachten, dass dann die Konzentration des freien Neutralteiles im allgemeinen in Betracht zu ziehen ist, die wir bisher als verschwindend vernachlässigen konnten. Denn während bei sehr kleiner $Hg(CN)_2$-Konzentration das ganze freie Merkurisalz in den Komplex verschwindet, so werden umgekehrt bei der sehr hohen Sättigungskonzentration des Merkuricyanids so gut wie sämtliche Cyanionen zur Komplexbildung aufgebraucht. Für den erstern Fall wenden wir die Formeln an, welche für andere Haloide gelten, während für den Fall der Sättigung die Gleichungen erst entwickelt werden sollen.

Wir gehen von Gleichung (10) aus, in welcher uns die Konzentrationen der Komplexionen bekannt sind, weil sie nach Gleichung (4) gleich der Anfangskonzentration $a$ des Alkalisalzes dividiert durch $n$ sind. Das Verhältnis der sehr kleinen Konzentrationen der Einzelionen $\frac{[CN']_2}{[CN']_1}$ ergibt sich aus Annahme der Beziehung:

$$[Hg^{\cdot\cdot}][CN']^2 = K,$$

die das Löslichkeitsprodukt darstellt.

[1]) Loc. cit. S. 379.

Danach ist in an $Hg(CN)_2$ gesättigten Lösungen:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \frac{[CN']_2^2}{[CN']_1^2} \text{ oder } \frac{[CN']_2}{[CN']_1} = \left(\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}\right)^{1/2}. \quad (15)$$

Setzt man diesen Wert in die rechte Seite der Gleichungen (10) ein, unter gleichzeitiger Berücksichtigung, dass die Konzentrationen der Komplexe durch resp. $\frac{a_1}{n}$ und $\frac{a_2}{n}$ dargestellt werden, so erhält man:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{a_1}{a_2}\left(\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}\right)^{\frac{2m+n}{2}}\right)^{\frac{1}{m}}$$

und daraus:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{\frac{2}{n}}. \quad (16)$$

Da nun die E.K. dieser Kette mit den Cyanidkonzentrationen $a_1$ und $a_2$ nach der Nernstschen Formel:

$$E = 0{\cdot}0295 \log \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$$

ist, so wird aus (16):

$$n = \frac{0{\cdot}059}{E} \log \frac{a_2}{a_1}. \quad (16a)$$

Es ist also aus den $Hg(CN)_2$-gesättigten Ketten lediglich $n$, aber nicht $m$ zu entnehmen, was molekulartheoretisch darin begründet liegt, dass die Konzentration des Neutralteils als Bodenkörper nicht variiert und daher bei jeder seinem Molekularfaktor in der Reaktionsgleichung entsprechenden Potenz eine Konstante ergeben muss.

**III. Gefrierpunkte.** Die so gewonnenen Resultate können nun weiter ergänzt werden durch die Untersuchung der Änderungen des Gefrierpunktes, welche Zusätze von Merkurihaloiden und Merkuricyanid zu den entsprechenden Alkalisalzen hervorbringen. Auf diese Weise war es möglich, die oben gefundenen Resultate zu bestätigen, und zugleich konzentriertere Lösungen zu untersuchen, welche wegen der Abscheidung von Merkurohaloid der elektromotorischen Kraftmessung mit $Hg$-Elektroden nicht zugänglich sind. Die wohlbekannte Theorie der Gefrierpunkte braucht hier nicht weiter auseinandergesetzt zu werden.

**IV. Löslichkeiten und Verteilungen.** Anderseits bieten auch Löslichkeits- und Verteilungsversuche uns die Möglichkeit, einen Einblick in die Konstitution der Komplexanionen zu gewinnen.

Es sei $a$ wieder die Anfangskonzentration des Alkalisalzes und $c$ diejenige des gebundenen Merkurihaloids, während $b$ diejenige des freien

Merkurihaloids, also des Neutralteiles darstellt. Durch Einsetzen dieser Grössen in Gleichung (4) erhalten wir dann:

$$K_1 = \frac{c^m}{b^m(a - \frac{n}{m}c)^n}, \qquad (17)$$

$a$ ist jedesmal gegeben, während $b$ entweder durch Löslichkeits- oder Verteilungsversuche bestimmt werden kann. Im ersten Falle bestimmt man die Löslichkeit in reinem Wasser und in der betreffenden Alkalilösung. Die Differenz, d. h. die Löslichkeitszunahme muss gleich $c$ sein, während die Löslichkeit in reinem Wasser gleich $b$, also für konstante Temperatur invariabel ist.

Von grösserer Ausdehnung sind die Verteilungsversuche, weil hier auch die Konzentration des Neutralteiles und nicht nur diejenige des Einzelions variiert werden kann. Haben wir nämlich neben der wässrigen Lösung ein zweites, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, so verteilt sich das gelöste Merkurihaloid nach dem Nernstschen Verteilungssatze derart zwischen den beiden Flüssigkeiten, dass bei gleicher Molekulargrösse die Konzentration des Merkurihaloids in dem neuen Lösungsmittel proportional der Menge des in der wässrigen Lösung in freier Form vorhandenen Neutralteiles ist. Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, dass weder Alkalihaloid, noch Komplexsalz in die zweite Flüssigkeit übertritt. Diese Bedingungen werden in passender Weise von Benzol, bei Cyanid durch Äther erfüllt.

Es ist jedoch zu beachten, dass Gleichung (17) nur für solche Fälle mit genügender Sicherheit anzuwenden ist, in denen die Konzentration der Einzelionen nicht zu gering ist. Denn sonst bewirkt ein kleiner Fehler in der Bestimmung von $c$ einen ausserordentlich grossen für das Einzelion, welcher, da er noch in die $n$-te Potenz erhoben wird, den ganzen Ausdruck unsicher machen muss. Bei annähernder Sättigung an Merkurihaloid treffen diese ungünstigen Umstände ein, weil dann, sei es die Konzentration des Neutralteiles, sei es die Tendenz zur Komplexbildung, genügt, um das Einzelion beinahe zu verbrauchen. Aus diesem Grunde ist auch die Ansicht Janders[1]) nicht ganz einwandsfrei, dass $\frac{a}{c}$ konstant sei, weil $n = 1$ wäre. Die Bedingung, dass $\frac{a}{c}$ angenähert konstant wird, ergibt sich viel mehr für seine Versuche, bei welcher die

[1]) Loc. cit.

Konzentration der freien Halogenionen sehr klein war, daraus, dass nahezu $\frac{a}{c} = \frac{n}{m}$ ist; denn falls keine freien Halogenionen mehr vorhanden sind, muss $\frac{a}{c} = \frac{n}{m}$ werden.

Dieselben Überlegungen lassen sich auf die Verteilungsversuche anwenden. Hier aber wird nicht nur für Sättigung, sondern auch für an Merkurihaloid sehr verdünnte Lösungen der Ausdruck (17) unbestimmt, weil in diesem Falle $b$ ausserordentlich unter den Versuchsfehlern leidet. Demnach können nur diejenigen Versuche mit Zutrauen betrachtet werden, bei denen die Merkurisalzkonzentration sich zwischen diesen beiden Extremen hält. Hier tritt aber schliesslich noch als Komplikation das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Komplextypen auf, die es verbietet, besseres als Annäherungswerte für die Komplexkonstante des vorwiegenden Typus zu gewinnen.

## Experimenteller Teil.

### Methoden.

Die Versuche sind sämtlich (im Thermostaten) bei 25° ausgeführt.

Die Salze waren rein (von Kahlbaum bezogen).

Die Messungen der E. K. wurden nach der üblichen Kompensationsmethode ausgeführt, wobei ein Kapillarelektrometer nach Ostwald als Nullinstrument diente. Im Hauptstromkreis wurde ein Siemens & Halskesches Präzisionsvoltmeter von genau 60 Ω und ein Präzisionsrheostat von Hartmann & Braun benutzt, von dessen passend gewählten Widerständen die kompensierende Spannung abgezweigt und durch Stöpselung reguliert wurde[1]).

Um die Gefrierpunktserniedrigungen zu bestimmen, legte ich den Schmelzpunkt einer bekannten Alkalihaloidlösung fest, versetzte darauf die Lösung mit verschiedenen Mengen Merkurisalz und machte neue Bestimmungen des Gefrierpunktes dieser Lösungen.

Um die Löslichkeit der Merkurihaloide (resp. des Cyanids) zu bestimmen, schüttelte ich eine Alkalihaloidlösung von bekanntem Gehalte im Thermostaten durchschnittlich 12 Stunden und wog das gelöste Merkurisalz als *HgS*. Um dem Resultate noch grössere Sicherheit zu verleihen, ging ich mehrfach auch noch von übersättigten Lösungen aus. Demnach können diese Werte, da sie unter sich gut übereinstimmen, als genau betrachtet werden.

[1]) Vergl. Bose, Physik. Zeitschr. **2**, 152 und Lindeck, ebenda S. 217 (1900/01).

Zur Ausführung der Verteilungsversuche wurde ein gewisses Quantum einer bekannten Alkalimerkurihaloidlösung mit einem gemessenen Quantum Benzol versetzt und geschüttelt, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, was, nach einem Versuche zu schliessen, bereits innerhalb 1 Stunde eintrat, dann blieb die Flüssigkeit ruhig stehen, bis sie sich in zwei Schichten gesondert hatte[1]. Darauf wurde ein bestimmtes Volumen Benzol herausgenommen und in ein Abdampfschälchen aus Jenaer Hartglas gegeben. Um eine Verflüchtigung des Merkurihaloids zu vermeiden, die schon bei ca. 60° merklich wird, wurde das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Luftpumpenglocke verdunstet, in die eine Kapillare bis fast auf den Boden führte. Durch ein zweites weiteres Rohr wurden die Benzoldämpfe abgesaugt, was um so schneller ging, da infolge des langsamen Luftzutrittes durch die Kapillare der Luftdruck stark vermindert war. Durch Wägung der Schälchen konnte der Gehalt des Benzols an Merkurihaloid festgestellt werden.

Die ersten Verteilungsversuche wurden mit technischem Benzol ausgeführt, das beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Sublimat allmählich einen weissen Körper bildete, welcher neben Quecksilbersalz höchst wahrscheinlich Thiophen enthielt. Beim Schütteln mit einer Alkalimerkurichloridlösung trat diese Erscheinung nicht auf, was möglicherweise auf die Zurückdrängung der Hydrolyse des Merkurisalzes durch das anwesende Kaliumchlorid zurückzuführen ist. Deshalb wurde der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Benzol einfach als das Verhältniss der Löslichkeiten in den beiden Flüssigkeiten bestimmt. Eine Anzahl Verteilungsbestimmungen von mit $HgCl_2$ nahezu gesättigten schwachen Kaliumchloridlösungen ergab jedoch grössere Gewichtsmengen von Quecksilbersalz im Benzol, als die Sublimatlöslichkeit betrug. Da das Komplexsalz, wie durch spezielle Versuche sichergestellt, in Benzol ganz unlöslich ist, so muss die Vergrösserung der Löslichkeit des Quecksilbersalzes auf jene Thiophenverbindung zurückzuführen sein, welche sich in der Lösung befindet, und einen eigenen Verteilungskoeffizienten besitzt. Infolgedessen sind diese Versuche mit einem Fehler behaftet, welcher der $HgCl_2$-Konzentration parallel läuft, aber mit wachsender $KCl$-Konzentration abnimmt. Der Maximalfehler wurde bei der Sättigung zu ca. 20% gefunden. Diese fehlerhaften Versuche wurden natürlich ausgeschlossen. In den übrigen Fällen habe ich für die Versuche thiophenfreies Benzol verwendet, bei dem sich diese Übelstände nicht zeigten.

[1]) Es wurde immer ca. 5 Stunden geschüttelt und ca. 2 Stunden stehen gelassen.

## Resultate.

### a. $Hg(CN)_2$ in KCN-Lösung.

Die Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ in reinem Wasser ist 0·44 Mol/l bei 25°.

E. K.-Messungen.

Bei den Lösungen, welche an $Hg(CN)_2$ sehr verdünnt waren, blieb die gegen die Normalelektrode gemessene E. K. keineswegs konstant, sondern fiel ziemlich schnell und andauernd mit der Zeit. Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung fiel sie erheblich schneller. Diese Tatsache ist vielleicht auf eine partielle Oxydation des $KCN$ zu $KCNO$ zurückzuführen, welche das Gleichgewicht verschiebt. Bei den in der Tabelle angegebenen Messungen blieb das Potential einigermassen konstant. Die Cyanidelektrode war gegen die Normalelektrode (N. E.) stets Lösungselektrode. Da bei den übrigen Merkurisalzen sich das Gleichgewicht momentan einstellte, so wurde hier in jedem Falle die erste Messung als richtig betrachtet. Wegen der Ungenauigkeit der Messungen von Lösungen, welche an $Hg(CN)_2$ sehr arm sind, liess sich der Wert von $m$ nach dem Bodländerschen Prinzip nicht genau berechnen. Ein Mittelwert war kleiner als das mögliche Minimum 1. Es wird sich weiter unten herausstellen, dass den Merkurihaloiden in dieser Verdünnung der Komplex von der allgemeinen Formel $(HgX_2)(X')_2$ entspricht. In Analogie damit wurde hier das Vorhandensein des Komplexanions angenommen.

Tabelle 1.

| | Konzentration $KCN$ | Konzentration $Hg(CN)_2$ | E. K. gegen N. E. | E. K. gegen 1 | E. K. ber. für $Hg(CN)_2(CN')_2$ | Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$ | $K_5 = \frac{[Hg(CN)_2\cdot(CN')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}](CN')^4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·049 | 0·01247 | 0·519 | 0·00 | 0·00 | $1{\cdot}3.10^{-37}$ | $2{\cdot}8.10^{41}$ |
| 2. | 0·0983 | 0·01247 | 0·575 | 0·056 | 0·057 | $1{\cdot}7.10^{-39}$ | $2{\cdot}5$ „ |
| 3. | 0·0983 | 0·02493 | 0·547 | 0·028 | 0·027 | $1{\cdot}7.10^{-38}$ | $2{\cdot}7$ „ |
| 4. | 0·1965 | 0·01247 | 0·616 | 0·097 | 0·102 | $0{\cdot}7.10^{-40}$ | $2{\cdot}1$ „ |
| 5. | 0·1965 | 0·02493 | 0·600 | 0·081 | 0·084 | $2{\cdot}5.10^{-40}$ | $2{\cdot}2$ „ |
| 6. | 0·1965 | 0·04985 | 0·574 | 0·055 | 0·054 | $1{\cdot}8.10^{-39}$ | $3{\cdot}2$ „ |
| | | | | | | | $2{\cdot}5.10^{41}$ |

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass bei diesen Verdünnungen ohne Zweifel hauptsächlich $Hg(CN)_2\cdot(CN')_2$ vorhanden ist.

Es fragt sich nun, ob durch Vermehrung der Konzentration des Neutralteiles auch andere Komplextypen zum Vorschein kommen. Um diese Frage zu beantworten, wurde die E. K. zweier $KCN$-Lösungen bei Sättigung mit $Hg(CN)_2$ gemessen.

$$Hg \;|\; \underset{\text{an } Hg(CN)_2 \text{ gesättigt}}{0{\cdot}0985\ KCN} \;|\; \underset{\text{an } Hg(CN)_2 \text{ gesättigt}}{0{\cdot}197\ KCN} \;|\; Hg$$

E. K. gef. 0·016; E. K. ber. für $(Hg(CN)_2)_m(CN') = 0{\cdot}017$.

Nach Formel (16a) können wir nun $n$ berechnen, und es ergibt sich der Wert $n = 1{\cdot}05$, d. h. es ist der Komplex $(Hg(CN)_2)_m CN'$, wobei bemerkt sei, dass wir $m$ nicht berechnen können. Dass jedoch auch hier wie in den verdünnten Lösungen $m = 1$ ist, wird sich weiter unten zeigen. Die Übereinstimmung der gefundenen und für $(Hg(CN)_2)_m(CN')$ berechneten E. K. ist vollkommen und kann zugleich als Bestätigung für die in der Ableitung S. 15 gemachte Annahme gelten, dass die Dissociation des $Hg(CN)_2$ in $Hg^{\cdot\cdot}$ und $2\,CN'$ dem Massenwirkungsgesetz folgt nach der Gleichung

$$K = [Hg^{\cdot\cdot}]\,[CN']^2.$$

Gefrierpunktsmessungen.

Um die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse zu erweitern, wurden nun Gefrierpunktsmessungen angestellt, und zwar bei zwei verschiedenen $KCN$-Konzentrationen.

Tabelle 2.

| Konzentration $KCN$ | Gesamt-$Hg(CN)_2$-Konzentration | Konzentration Diff. | Gefrierpunkt | Erhöhung | $\frac{\text{Erhöhung}}{1{\cdot}85}$ Vermind. der Mol.-Zahl |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·1965 | 0·00 | | — 0·704 | | |
| 0·1965 | 0·0476 | 0·0476 | — 0·608 | 0·096 | 0·052 [1]) |
| 0·1965 | 0·0953 | 0·0476 | — 0·534 | 0·074 | 0·04 |
| 0·1965 | 0·1905 | 0·095 | — 0·678 | — 0·144 | — 0·078 |
| 0·1965 | 0·3910 | 0·191 | — 0·990 | — 0·312 | — 0·168 |
| 0·50 | 0·00 | | — 1·745 | | |
| 0·50 | 0·21 | 0·21 | — 1·280 | 0·465 | 0·25 [1]) |
| 0·50 | 0·30 | 0·09 | — 1·296 | — 0·016 | — 0·009 |
| 0·50 | 0·36 | 0·06 | — 1·410 | — 0·114 | — 0·062 |
| 0·50 | 0·42 | 0·06 | — 1·507 | — 0·097 | — 0·052 |
| 0·50 | 0·50 | 0·08 | — 1·653 | — 0·146 | — 0·079 |

In der obigen Tabelle ist zunächst zu bemerken, dass bis zu einem Zusatz von $^1/_2$ Mol $Hg(CN)_2$ auf ein Mol $KCN$ eine Erhöhung des Gefrierpunktes der $KCN$-Lösung eintritt. Beim Vergleich der 3. und 6. Kolumne geht hervor, dass auf 1 Mol $Hg(CN)_2$ 2 Mol $CN'$ verschwinden. Demnach geht zunächst in der $KCN$-Lösung die gesamte Anzahl der Mole pro Mol $Hg(CN)_2$ um 1 Mol zurück, was durch die Erhöhung des Gefrierpunktes angezeigt wird.

Weitere Zusätze von Merkuricyanid bewirken eine Erniedrigung des Gefrierpunktes, deren Betrag wie wiederum durch Vergleich der 3. und 6. Kolumne ersichtlich ist, innerhalb der Versuchsfehler der Menge

[1]) Über die zu grossen Erhöhungen vergl. unten S. 39.

des hinzugefügten $Hg(CN)_2$ äquivalent ist. Dies lässt sich auf mehrere Weisen erklären. Es könnte erstens sein, dass das hinzukommende $Hg(CN)_2$ einfach frei verbleibt und dadurch eine entsprechende Erniedrigung hervorbringt. Zweitens könnte das $Hg(CN)_2$ mit dem schon vorhandenen Anion $Hg(CN)_2.(CN')_2$ nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2(CN')_2 + Hg(CN)_2 = 2\ Hg(CN)_2CN'$$

reagieren, wodurch aus 1 Mol $Hg(CN')_2(CN')_2$ 2 Mol $Hg(CN)_2.(CN')$ in der Lösung entstehen; dann würde ebenfalls die gesamte Anzahl Mol pro Mol $Hg(CN)_2$ um eins vermehrt. Drittens könnten beide Wirkungen gleichzeitig stattfinden.

Löslichkeitsversuche.

Wäre die erste Annahme allein die Ursache der Erniedrigung, so wäre gemäss der Gleichung $Hg(CN)_2 + 2\ CN' = Hg(CN)_2(CN)_2''$ zu erwarten, dass die Löslichkeitserhöhung, welche die $KCN$-Lösung reinem Wasser gegenüber hervorbringt, $= {}^1/_2\ KCN$ wäre, da dann die Komplexbildungstendenz der $CN'$-Ionen befriedigt wäre. Wären anderseits die Erniedrigungen auf die Bildung des komplexen Anions $Hg(CN)_2.CN'$ zurückzuführen, so müsste die Löslichkeitserhöhung jedenfalls $> {}^1/_2\ KCN$ sein, und würde $= KCN$ für den extremen Fall quantitativer Bildung von $2\ Hg(CN)_2CN'$ aus $Hg(CN)_2(CN')_2 + Hg(CN)_2$.

In diesem Sinne wurde die Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ in Wasser und in drei verschiedenen Konzentrationen von $KCN$ bestimmt.

Tabelle 3.

| Konzentration $KCN$ | Löslichkeit | Löslichkeitserhöhung |
|---|---|---|
| 0·00 | 0·44 | 0·00 |
| 0·0493 | 0·4855 | 0·0455 |
| 0·0985 | 0·5350 | 0·095 |
| 0·1970 | 0·627 | 0·187 |

Aus der nahen Übereinstimmung von Kolumne 1 und 3 geht also hervor, dass bei diesen Verdünnungen der Komplex $Hg(CN)_2.CN'$ sich praktisch quantitativ bildet.

Die Ergebnisse der Gefrierpunktsmessungen und der Löslichkeitsversuche ergänzen also die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse dahin, dass bei Sättigung mit $Hg(CN)_2$ $m = 1$ sich ergibt.

Verteilungsversuche.

Da gemäss den vorhergehenden Versuchen die Komplexbildung so gut wie quantitativ verläuft, so konnten Verteilungsversuche auch nicht zur Feststellung einer Komplexdissociation benutzt werden, dagegen

konnten sie bestätigen, dass wirklich alles $Hg(CN)_2$ soweit wie möglich an $CN'$ als $Hg(CN)_2 . CN'$ gebunden war.

Tabelle 4.

| | Konzentration $KCN$ | Konzentration $Hg(CN)_2$ in wässriger Lösung | $D$ freies $Hg(CN)_2$ | Konzentration $Hg(CN)_2$ im Äther | Verteilungskoeffizient Wasser : Äther |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·00 | 0·44 | 0·44 | 0·01 | 44 |
| 2. | 0·0493 | 0·410 | 0·361 | 0·00785 | 46 |
| 3. | 0·0493 | 0·370 | 0·321 | 0·00685 | 47 |
| 4. | 0·0493 | 0·200 | 0·251 | 0·00567 | 44 |
| 5. | 0·0493 | 0·274 | 0·225 | 0·00413 | 44 |

Die Kolumne $D$ enthält die Differenz der Kolumnen 2—1, d. h. das freie $Hg(CN)_2$ unter der Voraussetzung, dass je 1 Mol $CN'$ mit 1 Mol $Hg(CN)_2$ in Verbindung getreten ist. Die befriedigende Konstanz des Verteilungskoeffizienten, wie er sich einerseits aus dem Verhältnis von $D$ zu der Konzentration des $Hg(CN)_2$ im Äther berechnet, anderseits aus dem Verhältnis der Löslichkeiten in Wasser und Äther (siehe Versuch 1 der Tabelle 4) ableiten lässt, zeigt, dass die Voraussetzungen zutreffen.

**$HgJ_2$ in KJ-Lösung.**

Die Löslichkeit von $HgJ_2$ in Wasser bei 25° ist 0·00013 Mol (Morse s. w. u.)[1]).

E. K.-Messungen.

Um den Wert von $m$ in dem Komplexe zu ermitteln, wurde die E. K. der folgenden Kette gemessen:

$$Hg \left| \begin{matrix} {}^1/_1\text{-norm. } KJ \\ 0{\cdot}00454\ HgJ_2 \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} {}^1/_1\text{-norm. } KJ \\ 0{\cdot}00227\ HgJ_2 \end{matrix} \right| Hg \qquad \text{E. K.} = 0{\cdot}0085 \text{ Volt.}$$

Hieraus lässt sich nach der Gleichung (13) $m = 1{\cdot}04$, d. h. $= 1$ berechnen.

Dasselbe ergibt sich auch aus den Ketten 8—9, 9—10, 10—11, 13—14. Der Wert von $n$ lässt sich aus irgend einer der angegebenen Ketten, wo die Konzentrationen der Einzelionen verschieden sind, durch Auflösen der Gleichung (11) berechnen. Er ist annähernd gleich 2. Demnach ist die Formel des komplexen Anions $(HgJ_2).(J')_2$. Die Gültigkeit dieser Formel wurde an den folgenden Messungen mit Lösungen geprüft, die weniger Merkurijodid enthielten, als der Sättigung durch $Hg_2J_2$ entspricht. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41**, 731 (1902).

Tabelle 5.

| | $a$ Konzentr. $KJ$ | $c$ Konzentr. $HgJ_2$ | E. K. gegen N. E. | E. K. gegen 1 | E. K. ber. für $HgJ_2.(J')_2$ | Konzentration $Hg^{\cdot\cdot}$ | $K_5 = \frac{[HgJ_2.(J')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·50 | 0·0891 | 0·2995 | 0·00 | 0·00 | $3{\cdot}7\,.\,10^{-30}$ | $2{\cdot}2\,.\,10^{30}$ |
| 2. | 0·125 | 0·0223 | 0·2465 | 0·053 | 0·054 | $2{\cdot}4\,.\,10^{-28}$ | 2·2 „ |
| 3. | 0·250 | 0·0445 | 0·272 | 0·0275 | 0·027 | $3{\cdot}2\,.\,10^{-29}$ | 2·1 „ |
| 4. | 0·99 | 0·288 | 0·300 | 0·0005 | 0·002 | $0{\cdot}53.10^{-29}$ | 1·8 „ |
| 5. | 1·00 | 0·145 | 0·3335 | 0·034 | 0·034 | $2{\cdot}7\,.\,10^{-31}$ | 2·1 „ |
| 6. | 1·00 | 0·0726 | 0·3515 | 0·052 | 0·0525 | $0{\cdot}66.10^{-31}$ | 2·1 „ |
| 7. | 1·00 | 0·0363 | 0·3635 | 0·064 | 0·0655 | $2{\cdot}6\,.\,10^{-32}$ | 1·9 „ |
| 8. | 1·00 | 0·01815 | 0·3740 | 0·0745 | 0·0760 | $1{\cdot}1\,.\,10^{-32}$ | 1·9 „ |
| 9. | 1·00 | 0·009075 | 0·3825 | 0·0830 | 0·0865 | $0{\cdot}55.10^{-32}$ | 1·8 „ |
| 10. | 1·00 | 0·004538 | 0·391 | 0·0915 | 0·095 | $3{\cdot}0\,.\,10^{-33}$ | 1·6 „ |
| 11. | 1·00 | 0·00227 | 0·3995 | 0·100 | 0·101 | $1{\cdot}5\,.\,10^{-32}$ | 1·6 „ |
| 12. | 0·50 | 0·0445 | 0·3195 | 0·020 | 0·0210 | $0{\cdot}8\,.\,10^{-30}$ | 1·9 „ |
| 13. | 0·50 | 0·0223 | 0·3325 | 0·033 | 0·034 | $2{\cdot}8\,.\,10^{-31}$ | 1·9 „ |
| 14. | 0·50 | 0·0111 | 0·3420 | 0·042 | 0·0435 | $1{\cdot}4\,.\,10^{-31}$ | 1·6 „ |
| 15. | 0·04 | 0·0025 | 0·230 | 0·069 | 0·068 | $0{\cdot}84.10^{-27}$ | 2·0 „ |
| 16. | 0·1 | 0·0118 | 0·252 | 0·047 | 0·048 | $1{\cdot}5\,.\,10^{-28}$ | 2·2 „ |
| 17. | 0·5 | 0·125 | 0·273 | 0·026 | 0·017 | $3{\cdot}0\,.\,10^{-29}$ | 1·1 „ |
| 18. | 1·0 | 0·305 | 0·294 | 0·0055 | 0·0058 | $053.\,10^{-29}$ | 2·4 „ |

Aus der Konstanz der $K_5$-Werte oder aus der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten E. K. geht hervor, dass bei diesen Verdünnungen ohne Zweifel wesentlich der Komplex $HgJ_2.(J')_2$ in den Lösungen vorhanden ist.

Von den obigen Messungen sind einige (z. B. Nr. 4) mit so hohen Quecksilberkonzentrationen ausgeführt, dass die Lösungen sehr nahe an $Hg_2J_2$ gesättigt waren, und da für diese die Übereinstimmung sehr gut bleibt, so ist zweifellos auch noch in den an $Hg_2J_2$ völlig gesättigten Lösungen dieselbe Komplexformel gültig. Bei der Messung solcher Ketten zeigte sich jedoch, dass die Potentiale auffällig inkonstant sind, und Hand in Hand damit geht die Erscheinung, dass die Quecksilbersalzkonzentration in einer gegebenen $KJ$-Lösung ein Maximum erreicht, um darauf allmählich beträchtlich abzufallen. Gleichzeitig wird die Lösung alkalisch[1]). Das Alkalischwerden und die dadurch hervorgebrachte Verschiebung des Gleichgewichts lässt sich wohl am einfachsten auf folgende Weise erklären: Das $KJ$ spaltet freies Jod ab, wobei $KOH$ entsteht, und da dieses Jod sofort von dem $Hg_2J_2$ addiert wird, so muss die Zersetzung des Jodkaliums weiter und schneller vor sich gehen, d. h. die Lösung wird schneller und stärker alkalisch, als wenn das abgespaltene Jod merkliche Konzentration erreichen kann. Die Reaktion

[1]) Wie Abegg und Frau Haber nach mündlicher Mitteilung beobachtet hatten.

wird durch Licht beschleunigt. Hingegen konnte beim Durchleiten von Luft keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkt werden. Eine im Dunkeln aufbewahrte Lösung wurde langsamer alkalisch als eine zweite, welche die gleiche Zeit im Hellen gestanden hatte. Diese interessante Erscheinung wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Löslichkeit von Merkurojodid

in verschiedenen *KJ*-Lösungen ist von Abegg und Haber[1]) gemessen worden, und sie haben unter der Annahme Janders[2]), dass dem Komplex die Formel $HgJ_2.(J')$ zukomme, eine „Konstante" berechnet, die aber keine Konstanz zeigt. Nach der Meinung der Verfasser ist diese Tatsache möglicherweise auf die Bildung von Merkurokomplexen zurückzuführen. Wäre aber das Quecksilber in der einwertigen Stufe in messbarem Grade vorhanden, so müsste die Lösung im stande sein, Jod zu absorbieren. Aus Versuchen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, geht jedoch hervor, dass keine messbaren Mengen Merkurosalz in der Lösung vorhanden sind.

Nach den E. K.-Messungen ist $HgJ_2(J')_2$ und nicht $HgJ_2.J'$ vorhanden. Unter dieser Annahme geben ihre Zahlen folgende Werte.

Tabelle 6.

| Konzentration *KJ* $a$ | Löslichkeit von $Hg_2J_2$ als $HgJ_2$ | | $K_4 = \frac{c}{(a-2c)^2}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $c$ | $c'$ | | |
| 0·04 | 0·00196 | 0·0025 | 1.5 | |
| 0·10 | 0·0093 | **0·0118** | 1·45 | (2·02) |
| 0·50 | 0·118 | 0·125 | 1·69 | |
| [1·0 | 0·213 | 0·305 | 0·65] | |

Die Konstante ist mit Ausnahme des letzten Wertes zwar befriedigend, jedoch sind nach mündlichen Mitteilungen von Abegg, und zwar infolge der erwähnten Variabilität der $Hg_2J_2$-Löslichkeiten diese Zahlen nicht sehr zuverlässig. Darauf lässt auch der Umstand schliessen, dass die aus diesen $Hg_2J_2$ gesättigten Lösungen teils von Abegg und Haber, teils von mir beobachteten Potentiale sich nicht in die Tabelle 4 einfügen, sondern stets in dem Sinne abweichen, dass die Löslichkeiten von Tabelle 5 erheblich zu klein erscheinen. Infolgedessen hat Frl. Hamburger einige Neubestimmungen ausgeführt, von denen eine bereits unter Nr. 4 in Tab. 4 eingereiht ist; sie zeigte, dass eine 0·99-norm. *KJ*-Lösung bei einem Gehalt von 0·288-norm. $HgJ_2$ in Berührung mit dem *Hg* der Elektrode klar blieb, d. h. kein $Hg_2J_2$ abschied, also noch

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

nicht gesättigt war, und wie alle andern an $Hg_2J_2$ ungesättigten Lösungen einen guten $K_5$-Wert und dementsprechend stimmende E. K. ergab. Nach Tabelle 5 sollte diese Lösung jedoch um (0·288—0·213)-norm. übersättigt sein. Eine weitere Bestimmung von Frl. Hamburger ist unter Nr. 16 von Tab. 4 an einer $Hg_2J_2$-gesättigten Lösung verzeichnet, bei der Löslichkeit und Potential in die $K_5$-Werte sich sehr gut einreihen. Die gefundene Löslichkeit ist wiederum höher als der Wert von Tab. 5 und ergibt als Konstante $K_1 = 2{\cdot}02$, mit deren Hilfe sich die in Tab. 5 eingefügten Löslichkeitswerte $c'$ ergeben. Dass diese der wirklichen Löslichkeit des $Hg_2J_2$ entsprechen, zeigen die mit ihrer Hilfe berechneten Potentialmessungen, die unter Nr. 15—18 in Tab. 4 aufgeführt sind. Ausser Nr. 17 ist die Übereinstimmung so gut, wie es die erwähnte etwas erheblichere Unsicherheit der Potentialeinstellung nur immer erwarten lässt.

Aus den Versuchen Tab. 4, Nr. 15—18 ist es möglich, das Löslichkeitsprodukt $s$ des Quecksilberjodürs annähernd zu berechnen. Es ist nämlich, da nach Abel $[Hg_2^{\cdot\cdot}] = 120[Hg^{\cdot\cdot}]$:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}].[J']^2 = 120\,[Hg^{\cdot\cdot}].[a-2c]^2$$

aus Versuch Nr. 15 [1]) $= 120.0{\cdot}84.10^{-27}.(0{\cdot}04-2.0{\cdot}0025)^2 = 1{\cdot}2.10^{-28} = s$. Hieraus ergibt sich die maximale $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration des Jodürs in reinem Wasser, wo $[J'] = 2\,[Hg_2^{\cdot\cdot}]$, also $s = 4\,[Hg_2^{\cdot\cdot}]^3$

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = \sqrt[3]{1/4\,s} = 3.1.10^{-10}.$$

Gefrierpunktsmessungen.

Die in Tabelle 6 angeführten Gefrierpunktsmessungen wurden mir von Herrn Prof. Bredig und Herrn cand. Walton freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich den Herren auch an dieser Stelle bestens danke.

Tabelle 7.

| Konzentration $KJ$ | Konzentration $HgJ_2$ | Gefrierpunkt | Erhöhung | $\frac{\text{Erhöhung}}{1{\cdot}85}$ = Mol |
|---|---|---|---|---|
| 0·736 | | — 2·042 | | |
| 0·736 | 0·40 | — 1·438 | 0·604 | 0·327 |
| 0·511 | | — 1·779 | | |
| 0·511 | 0·27 | — 1·306 | 0·473 | 0·256 |
| 0·237 | | — 1·148 | | |
| 0·237 | 0·177 | — 0·835 | 0·313 | 0·169 |

Die Lösungen waren an $HgJ_2$ gesättigt. Die in der zweiten Kolumne angegebenen Zahlen sind den Werten entnommen, welche

[1]) der aus leicht ersichtlichen Gründen am besten dafür sich eignet.

Jander für 25° gefunden hat. Obwohl sie wegen der Temperaturverschiedenheit etwas zu gross sind, lassen sie sich doch gut mit den Werten der fünften Kolumne vergleichen. Bei Zusatz von $HgJ_2$ findet eine Erhöhung des Gefrierpunktes statt, und zwar wird, wie aus einem Vergleich der zweiten und fünften Reihe hervorgeht, für jedes hinzukommende Mol $HgJ_2$ die Gesamtanzahl Mole der Lösung um eins vermindert. Dies könnte von der Bildung des Komplexes $HgJ_2(J')_2$ herrühren. Es ist jedoch zu beachten, dass derselbe Effekt erreicht wird, wenn sich ein Komplex von der allgemeinen Formel $(HgJ_2)_x(J')_{x-1}$ bildet, und wie sich weiter unten zeigen wird, besitzt die wirklich vorhandene Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $(HgJ_2)_2(J')_3$.

## Verteilungsversuche.

Die Löslichkeit von $HgJ_2$ in Wasser bei 25° ist 0·00013 Mol pro Liter (Morse)[1]) und im Benzol 0·00493. Unter der oben gemachten Annahme, dass die Molekulargrösse in beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, ergibt sich der Verteilungskoeffizient zu $\frac{0{\cdot}00493}{0{\cdot}00013} = 38$.

Tabelle 8.

| Konzentration $KJ = a$ | Konzentration $HgJ_2$ in $C_6H_6 = b$ $= 38$ . Konzentr. in $H_2O$ | Konzentration $HgJ_2 = c$ in $KJ$-Lösung | $K_1 = \frac{c}{\frac{b}{38}(a-2c)^2}$ |
|---|---|---|---|
| 1·0 | 0·0006078 | 0·4341 | 16 . $10^5$ |
| 1·0 | 0·0001321 | 0·3070 | 5·9 |
| 0·2 | 0·0003425 | 0·0545 | 7·3 |
| 0·2 | 0·0002423 | 0·04882 | 7·3 |
| 0·2 | 0·0001806 | 0·04073 | 6 |
| 0·1 | 0·00319 | 0·0435 | 31 |
| 0·1 | 0·0008986 | 0·0316 | 10 |
| 0·0978 | 0·0005637 | 0·0259 | 8·2 |
| 0·0799 | 0·001938 | 0·02969 | 14 |
| [0·0730 | 0·002819 | 0·02955 | 20] |
| 0·0502 | 0·001779 | 0·01675 | 13 |

Die Übereinstimmung der Konstanten $K_1$ für $HgJ_2.(J')_2$ scheint nicht sehr befriedigend. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass sowohl die Versuchsfehler wie auch in noch grösserem Masse die Bildung von neuen Komplexen von Einfluss sind. Aus den E. K.-Messungen hatte sich das Vorhandensein des Anions $HgJ_2.(J')_2$ in an Merkurisalz armen Lösungen ergeben. Demnach können wir die Werte der Konstanten, welche wir aus den an $HgJ_2$ verdünntesten Lösungen ($b < 0{\cdot}001$) er-

[1]) Loc. cit.

halten haben, trotz der sehr grossen Versuchsfehler als die wahrscheinlichsten betrachten und im Mittel aus den unterstrichenen Werten

$$K_1 = \frac{[HgJ_2 . (J')_2]}{[HgJ_2][J']^2} = 7{\cdot}3 \,.\, 10^5$$

annehmen.

Wir können natürlich mit Rücksicht auf die oben diskutierten Einflüsse diesen Wert nur der Grössenordnung nach als richtig betrachten.

Wir sind aber damit in der Lage, die Dissociationskonstante des Merkurijodids angenähert auszuwerten.

Es ist nämlich nach Gleichung (14):

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}} = \frac{7{\cdot}3 \times 10^5}{1{\cdot}9 \times 10^{30}} = 3{\cdot}8 \,.\, 10^{-25}.$$

Löslichkeitsversuche.

Die Werte der folgenden Tabelle sind mit Ausnahme des ersten, welcher von mir herrührt, von Jander festgestellt.

Tabelle 9.

| $a$ Konzentration $KJ$ | $c$ Löslichkeit $HgJ_2$ | $\alpha = \frac{a}{c}$ |
|---|---|---|
| 0·03125 | 0·0141 | 2·20 |
| 0·1 | 0·0492 | 2·03 (*Jander*) |
| 0·25 | 0·131 | 1·90 „ |
| 0·50 | 0·2665 | 1·87 „ |
| 1·0 | 0·549 | 1·82 „ |

Die Löslichkeit von $HgJ_2$ in Wasser ist sehr gering, so dass die gesamte Löslichkeit allein der Komplexbildung zuzuschreiben ist. Wir hatten oben (S. 17) gesehen, dass in gesättigten Lösungen $\frac{a}{c}$ nicht genau $\frac{n}{m}$ ist. Da in diesem Falle $\frac{a}{c} > \frac{n}{m}$ sein muss, so müssen wir annehmen, dass sich ein Komplex gebildet hat, für welchen $\frac{n}{m}$ kleiner als 2 ist.

Katalytische Versuche.

Dasselbe lässt sich auch aus der schönen Arbeit von Bredig und Walton[1]) entnehmen, welche die Einwirkung von Jodionen auf Wasserstoffperoxyd studierten. Es ist nämlich die katalytische Zersetzung des Peroxyds proportional der Konzentration der Jodionen. Auf diese Weise lässt sich sowohl die Menge freier Jodionen, wie auch diejenige der im Komplex befindlichen bestimmen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 114 (1903).

Tabelle 10.

| Konzentration $KJ$ | Konzentration $HgJ_2$ | $K$ | Konzentration $J'$ [1] | $KJ - J'$ = $J'$ gebunden | $\frac{KJ - J'}{HgJ_2} = a$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·03125 | 0·00 | 0·04145 | 0·03125 | 0·00 | |
| „ | 0·00205 | 0·03639 | 0·0274 | 0·0039 | 1·9 |
| „ | 0·00397 | 0·03241 | 0·0244 | 0·0069 | 1·74 |
| „ | 0·00547 | 0·0286 | 0·0215 | 0·0097 | 1·77 |
| „ | 0·00798 | 0·02326 | 0·0176 | 0·0136 | 1·70 |
| „ | 0·01017 | 0·01856 | 0·01395 | 0·0173 | 1·70 |
| „ | 0·01078 | 0·01775 | 0·0134 | 0·0178 | 1·65 |
| „ | 0·01161 | 0·01665 | 0·01255 | 0·0187 | 1·61 |
| „ | 0·01315 | 0·01453 | 0·01094 | 0·0203 | 1·54 |

In der dritten Kolumne stellt $K$ die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit dar. Aus diesen Werten kann man für jeden Fall die Konzentration der freien Jodionen berechnen und dadurch auch diejenige des gebundenen Jods. Das Verhältnis $\frac{n}{m}$ wird in der letzten Kolumne ausgedrückt durch das Verhältnis des an den Neutralteil gebundenen Jods zu dem Neutralteil selbst.

Während für Lösungen, die an $HgJ_2$ arm sind, dieser Quotient sich dem Werte 2 nähert, wie dies nach den E. K.-Messungen auch der Fall sein muss, fällt er mit steigendem $HgJ_2$-Gehalte ab, was auf Entstehung eines an Quecksilber reichern Komplexes hindeutet. In der Nähe der Sättigung nähert sich das Verhältnis dem Werte 1·5. Wie sich aus den Gefrierpunktsmessungen ergeben hatte, war die Bildung eines komplexen Anions von der allgemeinen Formel $(HgJ_2)_x.(J')_{x+1}$ anzunehmen. Da anderseits das neue Anion an Quecksilber reicher sein muss als $HgJ_2.(J')_2$, so ergibt sich die Formel $(HgJ_2)_2.J')_3$ als einfachste und wahrscheinlichste Annahme. Denn diese ergibt auch den Quotient $\frac{n}{m} = 1{\cdot}5$ in Übereinstimmung mit dem Grenzwerte, welcher bei Sättigung erreicht wird. Herr Walton war so freundlich, die folgende Serie von Bestimmungen mit $HgJ_2$-gesättigten Lösungen zur Verfügung zu stellen. Dieselbe gibt mittels der nach Janders Bestimmungen interpolierten $a$-Werte offenbar den gleichen Wert für $a:c = n:m = 3:2$ [2].

[1]) Unter Annahme vollständiger Dissociation, also zur strengen Gültigkeit noch mit dem Dissociationsgrad zu multiplizieren.

[2]) Die Abweichungen bei den höhern $KJ$-Konzentrationen dürften auf die Unsicherheit der Kenntnis des Dissociationsgrades zurückzuführen sein, da nach dem Massenwirkungsgesetz (siehe Seite 38) etwa bei $KJ$-Zunahme aus $(HgJ_2)_2(J')_3$ der Komplex $HgJ_2(J')_2$ entstehen kann, für den $n:m = 2:1$ ist.

Tabelle 11.

| Konzentration $KJ$ | $c$ $HgJ_2$ | $K$ | Konzentration $J'$ (frei) | $a$ Konzentration gebunden $J'$ | $\frac{a}{c} = \alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·2334 | 0·123 | 0·0468 | 0·0324 | 0·201 | 1·63 |
| 0·1668 | 0·0855 | 0·03843 | 0·0266 | 0·1402 | 1·64 |
| 0·1437 | 0·0725 | 0·03567 | 0·0247 | 0·119 | 1·64 |
| 0·1158 | 0·0575 | 0·03101 | 0·0212 | 0·0946 | 1·64 |
| 0·0857 | 0·0418 | 0·02697 | 0·0188 | 0·0667 | 1·60 |
| 0·0618 | 0·0295 | 0·02187 | 0·0152 | 0·0466 | 1·58 |
| 0·03125 | 0·1440 | 0·01421 | 0·00995 | 0·0213 | 1·51 |
| 0·01826 | 0·078 | 0·00944 | 0·0066 | 0·01166 | 1·50 |

**$HgBr_2$ in KBr-Lösung.**

Die Löslichkeit von $HgBr_2$ in Wasser bei 25° ist 0·017 Mol pro Liter.

E. K.-Messungen.

Die Kette, welche zur Ermittlung des Komplexes benutzt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

$$Hg \mid \frac{2n\,KBr}{0{\cdot}00353\,HgBr_2} \mid \frac{2n\,KBr}{0{\cdot}001765\,HgBr_2} \mid Hg \quad \text{E. K.} = 0{\cdot}0085 \text{ Volt.}$$

Wie vorhin, lässt sich auch hier nach der Gleichung (13) berechnen:

$$m = 1{\cdot}04$$

Dieses Potential blieb immer dasselbe, wenn sich die Konzentrationen des Merkuribromids wie 1:2 verhielten, und zwar bei konstanter Bromkaliumkonzentration. Jedoch wichen die Werte bei stärkern Konzentrationen etwas ab. Denn nach Gleichung (11) können $c_1$ und $c_2$ dann nicht mehr gegen $a$ vernachlässigt werden. Dies geht sehr deutlich aus der folgenden Tabelle 12 hervor. Der Wert von $n$ lässt sich wie oben zu annähernd 2 berechnen. Die Formel des Komplexes ist demnach $HgBr_2.(Br')_2$.

Tabelle 12.

| | Konzentration $KBr$ | $HgBr_2$ | E. K. gegen N. E. | Gefund. E. K. | | E. K. berechnet für $HgBr_2(Br')_2$ | Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$ | $K_5 = \frac{[HgBr_2.(Br')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}]\,[Br']^4}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1·0 | 0·00805 | 0·129 | 0·0575 | gegen 10 | 0·0560 | $1{\cdot}9\,.10^{-23}$ | $3{\cdot}8.10^{21}$ |
| 2. | 1·0 | 0·00706 | 0·132 | 0·0545 | | 0·054 | $1{\cdot}5\,.10^{-27}$ | 4·1 „ |
| 3. | 1·0 | 0·00353 | 0·1415 | 0·0450 | | 0·045 | $0{\cdot}7\,.10^{-23}$ | 4·3 „ |
| 4. | 1·0 | 0·001765 | 0·150 | 0·0365 | | 0·036 | $0{\cdot}37.10^{-23}$ | 4·1 „ |
| 5. | 2·0 | 0·000883 | 0·1585 | 0·028 | | 0·027 | $1{\cdot}9\,.10^{-24}$ | 3·8 „ |
| 6. | 2·0 | 0·0283 | 0·150 | 0·018 | gegen 2 | 0·0185 | $0{\cdot}37.10^{-23}$ | 4·3 „ |
| 7. | 2·0 | 0·0141 | 0·161 | 0·029 | | 0·0305 | $1{\cdot}5\,.10^{-24}$ | 5·0 „ |
| 8. | 2·0 | 0·00706 | 0·1695 | 0·0375 | | 0·0365 | $0{\cdot}8\,.10^{-24}$ | 4·5 „ |
| 9. | 2·0 | 0·00353 | 0·178 | 0·046 | | 0·0450 | $0{\cdot}4\,.10^{-24}$ | 4·3 „ |
| 10. | 2·0 | 0·001765 | 0·1865 | 0·0545 | | 0·054 | $2{\cdot}1\,.10^{-25}$ | 4·3 „ |

Mittel $4{\cdot}3\,.10^{21}$

Aus den Zahlen der Tab. 12 ist zu schliessen, dass bei diesen Konzentrationen von Bromkalium (bis zur Sättigung mit $Hg_2Br_2$) das Merkuribromid wesentlich als $HgBr_2(Br')_2$ vorhanden ist. Die Konzentration des Merkuribromids in der ersten Lösung, die an $Hg_2Br_2$ gesättigt war, ist den Messungen von Frau Haber[1]) über die Löslichkeit von $Hg_2Br_2$ in $^1/_{10}$-norm. $KBr$ entnommen. Aus dieser Zahl lässt sich nun das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberbromürs analog wie beim Quecksilberjodür berechnen. Unter der Annahme, dass eine normale Bromkaliumlösung zu 75% dissociiert ist, ergibt sich das Löslichkeitsprodukt zu:

$$[Hg^{\cdot\cdot}_2][Br']^2 = 120.1{\cdot}9.10^{-23}.(0{\cdot}75)^2 = 1{\cdot}27.10^{-21} = s.$$

Die Löslichkeit ist demnach:

$$\sqrt[3]{^1/_4\, s} = \sqrt[3]{0{\cdot}32.10^{-21}} = 7{\cdot}10^{-8}.$$

Löslichkeit des $Hg_2Br_2$.

Von Abegg und Haber[1]) ist die Löslichkeit des Quecksilberbromürs in verschieden konzentrierten Bromkalilösungen gemessen worden. Unter Zugrundelegung der Auffassung Janders[2]), dass dem Komplex die allgemeine Formel $(HgX_2)(X')$ zukomme, haben die Verfasser eine Konstante zu berechnen gesucht. Die Ansicht, dass die Inkonstanz auf die Bildung von Merkurokomplexen zurückzuführen sei, ist bereits oben erledigt worden. Ferner zeigen auch die E. K.-Messungen, dass nicht $HgBr_2Br'$, sondern $HgBr_2(Br')_2$ in Lösung anzunehmen ist. Unter dieser Annahme ergibt sich für $K_1$ genügende Konstanz, wie aus der folgenden Tabelle 13 hervorgeht.

Es werden damit die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse gut bestätigt.

Tabelle 13.

| $a$ Konzentration $KBr$ | $b$ Konzentration $HgBr_2$ | $K_4 = \frac{c}{(a-2c)^2}$ |
|---|---|---|
| 1·0 | 0·00805 | 0·083 |
| 1·5 | 0·0136 | 0·082 |
| 2·0 | 0·0343 | 0·092 |
| 3·0 | 0·0783 | 0·096 |

Gefrierpunktsmessungen.

Um auch Gebiete zu untersuchen, welche wegen der $Hg_2Br_2$-Ausscheidung E. K.-Messungen nicht mehr zugänglich sind, wurden auch

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

hier wiederum die Veränderungen des Gefrierpunktes untersucht, welche auf Zusatz von $HgBr_2$ zu $KBr$-Lösungen eintreten. In folgender Tabelle sind die Resultate und Daten einer Versuchsreihe dieser Art gegeben.

Tabelle 14.

| Konzentration $KBr$ | Konzentration $HgBr_2$ | Konzentration Diff. | Gefrierpunkt | Erhöhung | $\frac{\text{Erhöhung}}{1{\cdot}85}$ = Mol |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·5 | 0·00 | | — 1·78 | | |
| 0·5 | 0·101 | 0·101 | — 1·551 | 0·229 | 0·123[1]) |
| 0·5 | 0·202 | 0·101 | — 1·358 | 0·193 | 0·104 |
| 0·5 | 0·303 | 0·101 | — 1·251 | 0·125 | 0·057 |
| 0·25 | 0·00 | | — 0·945 | | |
| 0·25 | 0·0505 | 0·0505 | — 0·823 | 0·122 | 0·066[1]) |
| 0·25 | 0·101 | 0·0505 | — 0·735 | 0·088 | 0·0475 |
| 0·25 | 0·1515 | 0·0505 | — 0·720 | 0·015 | 0·008 |
| 0·25 | gesättigt | | — 0·730 | — 0·010 | — 0·005 |

Wie aus einem Vergleich der 3. und 6. Kolumne hervorgeht, bewirkt das $HgBr_2$ bis zu einem Zusatz von $^1/_2$ Mol auf 1 Mol $KBr$ eine Erhöhung des Gefrierpunktes, dessen Betrag bei Berücksichtigung der Versuchsfehler einem Verschwinden einer gleichen Anzahl Mole aus der Lösung entspricht. Bei weiterm Zusatz von $HgBr_2$ bis zur Sättigung an dieser Substanz wird der Gefrierpunkt nur äusserst wenig verändert.

Die anfänglichen Erhöhungen des Gefrierpunktes lassen sich am einfachsten durch Bildung des anionischen Komplexes $HgBr_2(Br')_2$ erklären. Denn da von einem Mol $HgBr_2$ zwei Mole $Br$-Ionen absorbiert werden, so wird die Lösung pro Mol $HgBr_2$ um ein Mol ärmer. Wenn keine weitere Erhöhung des Gefrierpunktes durch fernern Zusatz stattfindet, so können wir dies durch die Annahme erklären, dass das zugesetzte $HgBr_2$ von dem schon vorhandenen Komplex $HgBr_2(Br')_2$ addiert wird. Demnach kommt diesem Anion die allgemeine Formel $(HgBr_2)_x(Br')_2$ zu. Wie weiter unten aus den Löslichkeitsversuchen hervorgehoben wird, entspricht $x$ wahrscheinlich dem Werte 2.

## Verteilungs- und Löslichkeitsversuche.

Im Anschluss daran habe ich wiederum Verteilungsversuche gemacht, und zwar zunächst zwischen reinem Wasser und thiophenfreiem Benzol, um den Verteilungskoeffizienten $K$ zu ermitteln (Tab. 15 Seite 32).

Die Daten der ersten Zeile sind durch direkte Löslichkeitsversuche ermittelt worden. Die Konstante $K$ zeigt einen kleinen Gang, trotzdem wurde der Mittelwert benützt.

[1]) Vergl. S. 39 und Anmerk. S. 20.

Tabelle 15.

| Konzentration in $H_2O$ | Konzentration in $C_6H_6$ | $K$ |
|---|---|---|
| 0·017 | 0·194 | 0·876 |
| 0·01147 | 0·1303 | 0·88 |
| 0·00953 | 0·01074 | 0·89 |
| 0·00634 | 0·00715 | 0·89 |
| 0·00394 | 0·00436 | 0·90 |
| 0·00320 | 0·00353 | 0·90 |
| | | Mittel 0·89 |

Es folgen die Verteilungsversuche zwischen Bromkaliumlösungen und Benzol.

Tabelle 16.

| Versuch Nr. | Konzentration $KBr$ $a$ | Konzentration $HgBr_2$ als freier Neutralteil $b$ | Konzentration $HgBr_2$ im Komplex $c$ | $K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2}$ [1] |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·5 | 0·00862 | 0·2985 | — |
| 2. | 0·5 | 0·00365 | 0·2582 | — |
| 3. | 0·5 | 0·001237 | 0·2107 | **2·8**.$10^4$ |
| 4. | 0·5 | 0·000366 | 0·1592 | **1·3**.$10^4$ |
| 5. | 0·25 | 0·00684 | 0·1401 | — |
| 6. | 0·25 | 0·003714 | 0·1225 | 132 .$10^4$ |
| 7. | 0·25 | 0·001632 | 0·1021 | **3·0**.$10^4$ |
| 8. | 0·10 | 0·00343 | 0·0447 | 11·6.$10^4$ |
| 9. | 0·10 | 0·00197 | 0·0377 | **4·0**.$10^4$ |
| 10. | 0·05 | 0·01281 | 0·0344 | — |
| 11. | 0·05 | 0·01045 | 0·0316 | — |
| 12. | 0·05 | 0·00825 | 0·03024 | — |
| 13. | 0·05 | 0·003225 | 0·02253 | (28 .$10^4$) |
| 14. | 0·05 | 0·002454 | 0·01945 | (6·6.$10^4$) |
| 15. | 0·05 | 0·00175 | 0·01621 | 2·9.$10^4$ |

Wegen der schon weiter oben (Seite 13) besprochenen Fehlerquellen sind nur diejenigen Konstanten als annähernd richtig zu betrachten, welche sich aus den an $HgBr_2$ verdünntern Lösungen ergeben haben. Bei Berücksichtigung hiervon dürfen wir den aus Versuchen Nr. 3, 4, 7, 9, 15 entnommenen Mittelwert $2{\cdot}8.10^4$ der Grössenordnung nach als richtig ansehen. Wie beim Jodid, lässt sich nun auch hier die Dissoziationskonstante des Merkuribromids berechnen zu:

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{1}{m}} = \frac{2{\cdot}8.10^4}{4{\cdot}3.10^{21}} = 6{\cdot}5.10^{-18}.$$

[1] Die ausserordentlich grossen Schwankungen von $K_1$ beweisen sehr deutlich, dass bei wachsender $HgBr_2$-Konzentration noch andere Komplexe ausser $HgBr_4''$ entstehen. Bei der grössten Konzentration wird sogar $a - 2c < 0$.

Die Löslichkeitsversuche sind mit Ausnahme des ersten, der von mir herrührt, von Jander angestellt worden.

Tabelle 17.

| $a$ Konzentration $KBr$ | $c$ Löslichkeitserhöhung | $\alpha = \frac{a}{c}$ |
|---|---|---|
| 0·05 | 0·0378 | 1·3 |
| 0·1 | 0·0710 | 1·4 |
| 0·5 | 0·342 | 1·45 |
| 0·866 | 0·594 | 1·55 |
| 2·0 | 1·39 | 1·45 |
| 3·0 | 2·079 | 1·45 |
| 4·0 | 2·322 | 1·7 |

Im Gegensatz zu $HgJ_2$ können wir hier beim Bromid die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nicht vernachlässigen. Sie ist 0·017 Mol pro Liter und ist gleich bei den Werten der zweiten Kolumne in Abzug gebracht worden. Bezüglich der Interpretation des Verhältnisses $\frac{a}{c} = \alpha$ müssen wir wiederum bemerken, dass in gesättigten Lösungen $\alpha$ nicht gleich $\frac{n}{m}$ ist, sondern grösser. Da nun $\alpha$ kleiner wie 2 ist, so muss auch $\frac{n}{m}$ kleiner wie 2 sein, d. h. es müssen sich ein oder mehrere quecksilberreiche Komplexe in der Lösung befinden. Aus den Gefrierpunktsmessungen ergab sich die Existenz von Verbindungen des Typus $(HgBr_2)_x(Br')_2$. Wäre diese Verbindung mit einem höhern Werte für $x$ (3, 4, u. s. w.) in nicht zu geringer Menge vorhanden, so würde $\alpha$ kleiner wie 1 sein. Deshalb ist wahrscheinlich und am einfachsten anzunehmen, dass das komplexe Anion $(HgBr_2)_2(Br')_2$ sich gebildet hat.

### $HgCl_2$ in Chloridlösungen.

Die Löslichkeit des $HgCl_2$ in Wasser bei 25° ist 0·263 Mol pro Liter.

### Löslichkeit des Kalomels in Chloridlösungen.

Richards und Archibald[1]) haben die Löslichkeit des Kalomels in den verschiedensten Chlormetalllösungen untersucht. Aus der Tatsache, dass die Löslichkeit des Merkurochlorids bis zu ziemlich hohen Konzentrationen der Chloridlösungen hinauf dem Quadrate der Konzentration der Chlorionen proportional ist, haben diese Verfasser bereits den Schluss gezogen, dass dem Komplex die Formel $HgCl_2.(Cl')_2$ zukomme. In diesen Chloridlösungen, welche an Merkurichlorid sehr arm sind, existiert demnach ein Komplex von demselben Typus, wie wir

[1]) Loc. cit.

ihn unter gleichen Verhältnissen bei dem Bromid, Jodid und Cyanid gefunden haben. Aus den Messungen von Richards und Archibald[1]) lässt sich auf dieselbe Weise wie es bei den andern Quecksilbersalzen geschehen ist, das Löslichkeitsprodukt des Kalomels und die Ionenkomplexkonstante $K_5$ berechnen. Der Dissociationsgrad einer 1-norm. $NaCl$-Lösung wurde zu 0·75 angenommen.

Tabelle 18[2]).

| Konzentration $NaCl$ | Löslichkeit von $Hg_2Cl_2$ als Merkurikomplex | Konzentration $Hg^{\cdot\cdot}$ | $K_5 = \frac{[HgCl_2(Cl')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^4}$ | $[Hg_2^{\cdot\cdot}][Cl']^2 = s$ |
|---|---|---|---|---|
| 1·0 | $15{\cdot}1.10^{-5}$ | $5{\cdot}3.10^{-20}$ | $9.10^{15}$ | $3{\cdot}5.10^{-18}$ |

Daraus ergibt sich die Löslichkeit in Wasser:

$$\sqrt[3]{0{\cdot}88.10^{-18}} = 0{\cdot}96.10^{-6}.$$

## Löslichkeit des Sublimats in Chloridlösungen.

Die Löslichkeit von Sublimat in konzentrierter Salzsäure bei 16° ist von Ditte[3]) gemessen worden. Die auf Mole pro Liter umgerechneten Messungen desselben sind weiter unten gegeben. Die Löslichkeit von $HgCl_2$ bei 16° in Wasser ist zu rund 0·25 angenommen worden, denn nach meinen Messungen beträgt sie bei 25° 0·263 Mol pro Liter. Die in der 2. Kolumne angegebene Löslichkeitserhöhung in $HCl$-Lösung ergibt sich unter Berücksichtigung dieses Wertes aus der Gesamtlöslichkeit.

Temperatur = 16°. Tabelle 19.

| Konzentration $HCl$ $a$ | Löslichkeitserhöhung $c$ | $\frac{a}{c} = \alpha$ |
|---|---|---|
| 1·57 | 1·52 | 1·0 |
| 2·09 | 2·83 | 1·0 |
| 4·03 | 4·34 | 1·0 |
| 6·44 | 5·11 | 1·3 |
| 9·51 | 5·06 | 1·7 |
| 16·0 | 6·37 | 2·0 |
| 22·0 | 6·90 | 3·3 |

[1]) Loc. cit.

[2]) Für die Löslichkeitsbestimmungen in höhern Chloridkonzentrationen fehlen Messungen der E. K., um sie zur Ermittlung des $K_5$-Wertes zu benutzen, und es sind auch in diesen die $Cl'$-Ionenkonzentrationen wegen Unkenntnis des richtigen Dissociationsgrades zu unsicher; anderseits sind die Löslichkeiten des $Hg_2Cl_2$ in geringern $Cl'$-Konzentrationen wegen ihrer Kleinheit zu ungenau bestimmt. — Die hier gemachte Annahme, dass in einer $NaCl$-Lösung die $Cl'$- und daher auch die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration mit denen einer äquivalenten $KCl$-Lösung übereinstimmt, ist durch die Messungen von Nernst (Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 161. 1889) gerechtfertigt.

[3]) Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 551.

Aus Messungen in Lösungen von solcher Konzentration können wir keine exakten Schlüsse ziehen. Jedoch deutet die Tatsache, dass das Verhältnis $\frac{a}{c}$ von 1—3 steigt, auf sehr komplizierte Verhältnisse hin und lässt uns in analoger Weise wie bei den andern Haloiden annehmen, dass hier komplexe Anionen komplizierterer Zusammensetzung, unter anderm auch von der allgemeinen Formel $(HgCl_2)_x(Cl)_{3x}$ vorliegen.

Die Löslichkeit von $HgCl_2$ in verdünnter $KCl$-Lösung bei 25° ist von Jander[1]) untersucht worden.

Tabelle 20.

| Konzentration $KCl$ | Löslichkeit (25°) | Löslichkeitserhöhung | $\frac{a}{c} = \alpha$ |
|---|---|---|---|
| 0·00 | 0·263 | 0·00 | 0·0 |
| 0·1 | 0·381 | 0·118 | 0·85 |
| 0·25 | 0·542 | 0·270 | 0·90 |

Wie wir schon mehrmals ausgeführt haben, entspricht das Verhältnis $\frac{a}{c}$ dem Verhältnis $\frac{n}{m}$. Da dieser Wert so nahe bei 1 liegt, so ist wahrscheinlich ein Komplex von Typus $HgCl_x(Cl)_x$ in überwiegender Menge vorhanden. Dass er etwas unter 1 liegt, deutet auf das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Anions hin, welches quecksilberreicher ist. Die Existenz solcher ist kürzlich durch eine sehr interessante Untersuchung von Strömholm[2]) nachgewiesen worden.

Gefrierpunktsmessungen.

Eine Bestätigung dieser Folgerungen finden wir in der Arbeit von Le Blanc und Noyes[3]) über die Änderungen des Gefrierpunktes von $NaCl$- und $HCl$-Lösungen durch Zusatz von $HgCl_2$. Aus der Tatsache, dass der Gefrierpunkt so lange stieg, bis 1 Mol $HCl$ (resp. $NaCl$) $^1/_2$ Mol $HgCl_2$ entsprach, zogen sie den Schluss, dass sich hier die Verbindung $HgCl_2(Cl)_2$ gebildet hätte. Bei weiterm Zusatz von $HgCl_2$ sank der Gefrierpunkt langsam, jedoch bei weitem nicht äquivalent dem nun zugesetzten Quantum. Hieraus folgt nach Le Blanc und Noyes die Bildung quecksilberreicherer Komplexe von der Formel $(HgCl_2)_x(Cl)_2$, wahrscheinlich $(HgCl_2)_2(Cl)_2$, was mit dem Werte $\frac{a}{c}$ aus den Löslichkeitsversuchen im Einklang steht. Demnach stellt für das Anion, welches nach den Löslichkeitsversuchen (siehe oben) noch daneben vorhanden sein muss, die Formel $(HgCl_2)_3(Cl)_2$ die einfachste Annahme dar.

Aus einer Bestimmung der Gefrierpunktsänderung von $^1/_1$-norm.

[1]) Loc. cit. [2]) Journ. f. prakt. Chemie 21 u. 22, 423 (1902). [3]) Loc. cit.

$KCl$ durch $^1/_4$-norm. $HgCl_2$-Zusatz ziehen Le Blanc und Noyes den mit allen übrigen Befunden unvereinbar erscheinenden Schluss, dass hier Komplextypen von $1\,HgCl_2 : 3$ (oder mehr) $Cl'$, gebildet werden. Dieser Unterschied zwischen $HCl$ und den andern Chloriden ($HCl$, $NaCl$) wäre sehr auffällig, besonders da das nach Le Blancs und Noyes Befund bei grösserm $HgCl_2$-Zusatz sich abscheidende Komplexsalz im Einklang mit den andern Ergebnissen, den Typus $(HgCl_2)_m(Cl')_m$ besitzt. Eine Nachprüfung der Gefrierpunktsmessung ergab jedoch völlige Bestätigung der Le Blanc-Noyesschen Messung.

Verteilungsversuche.

Es wurden wiederum Verteilungsversuche angestellt, um auch von dieser Seite einen Einblick in die Komplexbildung zu gewinnen.

Tabelle 21.

| Nr. | Konzentration $KCl$ $a$ | Konzentration $HgCl_2$ als freier Neutralteil $b$ | Konzentration $HgCl_2$ im Komplex $c$ | $K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2}$ [1] |
|---|---|---|---|---|
| 1. | 0·6 | 0·1842 | 0·486 | — |
| 2. | 0·5 | 0·0850 | 0·257 | — |
| 3. | 0·333 | 0·0478 | 0·125 | 380 |
| 4. | 0·25 | 0·121 | 0·143 | — |
| 5. | 0·25 | 0·0765 | 0·117 | 6000 |
| 6. | 0·25 | 0·0483 | 0·084 | 250 |
| 7. | 0·25 | 0·0197 | 0·0468 | **97** |
| 8. | 0·125 | 0·2209 | 0·0883 | — |
| 9. | 0·125 | 0·1035 | 0·049 | 650 |
| 10. | 0·125 | 0·0476 | 0·0289 | 135 |
| 11. | 0·125 | 0·0224 | 0·0160 | **82** |

$$\text{Verteilungskoeffizient} = \frac{\text{Löslichkeit in } H_2O}{\text{Löslichkeit in } C_6H_6} = \frac{0{\cdot}263}{0{\cdot}0197} = 13{\cdot}4.$$

Die Übereinstimmung der Konstanten in den beiden Fällen 7 und 11 [welche für die Bildung von $HgCl_2.(Cl')_2$ am günstigsten sind] ist nicht so schlecht, wenn wir berücksichtigen, dass in den für die $HgCl_2.(Cl')_2$-Bildung günstigsten untersuchten Fällen, nämlich denen mit geringster $HgCl_2$-Konzentration diese letztere offenbar noch so gross ist, dass sich erhebliche Mengen der andern Komplexe bilden.

Den Mittelwert $K_1 = 90$ benutzen wir wieder zur Berechnung der Dissociationskonstanten des Merkurichlorids:

$$K_2 = \frac{K_1}{K_5} = \frac{90}{9.10^{15}} = 1.10^{-14}.$$

Dieser Wert beansprucht natürlich nur der Grössenordnung nach richtig zu sein.

[1]) Vergl. die Anmerkung zu Tabelle 16, S. 32.

## Übersicht über die Resultate.

Es seien zunächst die von uns, resp. andern gefundenen Konstanten zusammengestellt:

1. Die Löslichkeiten der Merkurihaloide in Wasser sind:

| $Hg(CN)_2$ | $HgJ_2$ | $HgBr_2$ | $HgCl_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| 0·44 | 0·00013 | 0·017 | 0·263 | Mol/Liter |

2. Desgleichen in Benzol:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| kaum löslich | 0·00493 | 0·0194 | 0·0197 | Mol/Liter |

2a. Desgleichen in Äther:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0·010 | — | — | — | „ |

3. Der Verteilungskoeffizient Wasser : Benzol:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| — | 0·026 | 0·89 | 13·4 | Mol/Liter |

3a. Desgl. Wasser-Äther:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 44 | — | — | — | „ |

4. Die Löslichkeitsprodukte $s$ der Merkurohaloide in Wasser:

| $Hg_2J_2$ | $Hg_2Br_2$ | $Hg_2Cl_2$ |
|---|---|---|
| $1{\cdot}2.10^{-28}$ | $1{\cdot}3.10^{-21}$ | $3{\cdot}5.10^{-18}$ |

5. Daraus folgen die Löslichkeiten der Merkurohaloide, d. h. die Konzentrationen der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in gesättigter Lösung:

| $Hg_2J_2$ | $Hg_2Br_2$ | $Hg_2Cl_2$ | |
|---|---|---|---|
| $3.10^{-10}$ | $7.10^{-8}$ | $1.10^{-6}$ [1] | Mol/Liter |

6. Die Konstanten $K_5$ für die Bildung der Komplexe aus den Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und $X'$ (erhalten durch die E. K.-Messungen):

$$K_5 = \frac{[Hg(CN)_4^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}].[CN']^4} \quad \frac{[HgJ_4^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4} \quad \frac{[HgBr_4^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}][Br']^4} \quad \frac{HgCl_4^{\cdot\cdot}]}{Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^4}$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $2{\cdot}5.10^{41}$ | $1{\cdot}9.10^{30}$ | $4{\cdot}3.10^{21}$ | $9.10^{15}$ |

7. Die Affinitäten, resp. freien Bildungsenergien der betreffenden Reaktionen ($RT \ln K_5$) sind

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| in Cal: | 56600 | 41300 | 29600 | 21800 |

8. Die Konstanten $K_1$ für die Bildung derselben Komplexe aus Neutralteil $HgX_2$ und Einzelion $X'$ (erhalten aus den Verteilungsversuchen):

---

[1]) Die Löslichkeiten von $Hg_2Cl_2 : Hg_2Br_2$ ergeben für die E. K. der Kette:

$$Hg \,\Big|\, \begin{matrix} Hg_2Br_2 \\ n\,KBr \end{matrix} \,\Big|\, \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ n\,KCl \end{matrix} \,\Big|\, Hg = 0{\cdot}129 \text{ Volt};$$

Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 652 (1894) findet 0·133 Volt, Behrend (loc. cit.) 0·119.

| $K_1 = \frac{[HgCN_4'']}{[Hg(CN)_2][CN']^2}$ | $\frac{[HgJ_4'']}{[HgJ_2][J']^2}$ | $\frac{[HgBr_4'']}{[HgBr_2][Br']^2}$ | $\frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2][Cl']^2}$ |
|---|---|---|---|
| — | $7{\cdot}3.10^5$ | $2{\cdot}8.10^4$ | 90 |

9. Hieraus ergeben sich die Affinitäten von Neutralteil und Einzelion in

| Cal: | 8000 | 6080 | 2670 |
|---|---|---|---|

10. Das Verhältnis der Konstanten unter 8 und 6, nämlich $\frac{K_1}{K_1'}$, ergibt die Dissociationskonstanten $K_2$ der Merkurihaloide:

| für | $HgJ_2$ | $HgBr_2$ | $HgCl_2$ |
|---|---|---|---|
| $K_2$ | $4.10^{-25}$ | $6{\cdot}5.10^{-18}$ | $1.10^{-14}$ |

11. Aus der Differenz von 7. und 9., oder aus der reziproken Dissociationskonstante $K_2$ (unter 10.) berechnet sich die freie Bildungsenergie der Merkurihaloide aus ihren Ionen zu

| Cal pro Mol: | 48600 | 23520 | 19130 |
|---|---|---|---|

Für die gegenseitigen Beziehungen mehrerer existenzfähiger Komplexe lassen sich folgende allgemeine Beziehungen aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$[(HgX_2)_m(X')_n] = K_1.[HgX_2]^m[X']^n. \quad (1)$$

Für einen andern mit den Molekularfaktoren $m'$ und $n'$ wird:

$$[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}] = K'_1.[HgX_2]^{m'}[X']^{n'}. \quad (1')$$

Daraus folgt das Massenverhältnis der beiden Komplexe des verschiedenen Typus zu:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}]} = \frac{K_1}{K'_1}.[HgX_2]^{m-m'}[X']^{n-n'}. \quad (2)$$

Diese Formel zeigt, dass für zwei verschiedene Komplexe, bei denen $m$ gleich $m'$ ist, die sich also z. B. wie die beiden Merkuricyanidkomplexe $Hg(CN)_4''$ und $Hg(CN)_3'$ zu einander verhalten, das Verhältnis des halogenreichern zum halogenärmern Komplex mit zunehmender Halogenionenkonzentration wächst, dagegen von der Konzentration des Merkurihaloids unabhängig ist.

Ist anderseits $n$ gleich $n'$, so wird das Verhältnis der beiden Komplexe von der Halogenkonzentration unabhängig, und es wird durch wachsenden Merkurihaloidzusatz der quecksilberreichere Komplex begünstigt.

Die E. K.-Messungen u. a. haben nun erwiesen, dass in merkurisalzarmen Lösungen durchweg der Komplextypus $m = 1$, $n = 2$ in vorherrschender Menge vorhanden ist. Da hier wegen der starken Komplexbildungstendenz die Konzentrationen des frei gebliebenen Neutralteils

minimale Werte besitzen, so ist es notwendig, dass sich hier die Komplexe mit dem kleinsten möglichen $m$-Wert, d. h. Gehalt an Merkurihaloid, Molekeln bilden. Wie unsere Erfahrung zeigt, ist dies der Fall, da $m = 1$ ist.

Wie die Messungen der E. K. weiter gezeigt haben, ist bei den geringen Konzentrationen des freien Merkurihaloids die Zahl der Einzelionen im Komplex konstant $n = 2$, selbst bei hohen Konzentrationen des lösenden Haloidsalzes, wo wegen der wachsenden Konzentration der Halogenionen gemäss Gleichung (1), die Chancen für die Bildung halogenreicherer Komplexe steigen. Für die Komplexe $m = 1$, die nur eine Molekel Merkurihaloid enthalten, lehrt aber Gleichung (2), dass es unabhängig von der Konzentration des freien Neutralteils, nur auf die Konzentration der Halogenionen ankommt, um halogenreichere Komplexe zu finden, so weit sie überhaupt in messbarer Menge sich bilden. Da aber bei keiner noch so hohen Halogenionenkonzentration, wie unsere Messungen und die von Richards und Archibald[1]) zeigen, sich Komplexe mit $n > 2$ ergeben haben, so stellt $n = 2$ die Maximalzahl der Halogenionen dar, die sich mit ($m = 1$) 1 Merkurihaloid vereinigen können. Im Widerspruch damit steht lediglich die eine Beobachtung von Le Blanc und Noyes.

Allerdings haben auch bei unsern Gefrierpunktsbestimmungen die ersten Zusätze immer eine grössere Erhöhung bewirkt, als nach der Bildung der Komplexe $m = 1$, $n = 2$ zu berechnen war, wenn auch in diesen Fällen die Abweichungen bei weitem geringer waren, als im Fall von Le Blanc und Noyes. Die Erklärung, dass die Ionendissociation des entstehenden Komplexsalzes so erheblich geringer als die des Alkalihaloids sei, erscheint wenig plausibel, ebenso aber auch ist kaum anzunehmen, dass das Alkalikation bei der Anionenkomplexbildung eine solche Rolle spielt.

Man muss sich also bis auf weiteres damit begnügen, auf diesen auffälligen Punkt hingewiesen zu haben.

Für die Komplexe, welche die gleiche Anzahl $n = 2$ von Einzelionen enthalten, nimmt gemäss Gleichung (2) mit steigendem Quecksilbersalzgehalt die Chance zur Bildung quecksilberreicherer Komplexe zu, was beim Chlorid und Bromid sehr deutlich hervortritt. Im ersteren Falle fanden wir aus den Versuchen (siehe Seite 35) als wahrscheinlich in $(HgCl_2)_m(Cl')_2$ den Wert von $m > 2$, also mindestens 3. Beim Bromid ergab sich analog $m > 1$, mindestens 2.

[1]) Loc. cit.

Beim Cyanid ist offenbar die Tendenz für Komplexbildung so gross, dass sich die Komplexe so gut wie quantitativ bilden, d. h. nur entweder Neutralteil oder Einzelion in messbarem Überschuss vorhanden sein können. Damit stimmt überein, dass bei $CN$-Überschuss $m$, und bei $HgCN_2$-Überschuss $n$ die Minimalwerte 1 besitzen. Da ferner für die beiden Cyanidkomplexe nach obigen Resultaten $m = 1$ ist, so muss der Maximalwert für $n$ bei grossen $CN'$-Überschuss gefunden werden, wo $n = 1$ sich ergab. Der Maximalwert für $m$ sollte dagegen bei maximaler $HgCN_2$-Konzentration, d. h. bei Sättigung auftreten, hier aber gaben Gefrierpunkte wie Löslichkeiten $m = 1$, so dass hier ausschliesslich die beiden Komplexe $m{:}n$, 1:2 und 1:1 existieren. Auf die valenztheoretische Bedeutung, die Abegg[1]) aus seiner Theorie der Kontravalenzen und der Molekularverbindungen hierfür beibringt, sei hier nur hingewiesen.

Beim Jodid liegen die Verhältnisse insofern etwas anders als bei $Cl$ und $Br$, da hier noch der Komplex $m = 2$, $n = 3$ auftritt, dessen Bildungskonstante beim Jodid offenbar gross genug ist, um merkliche Konzentrationen dieses Komplexes zu erzeugen. Er wird wegen der höhern $J'$-Potenz [vergl. Gleichung (2)] vor etwaiger Bildung von Komplex $m = 2$, $n = 2$ bevorzugt, wie sie sich bei den andern beiden Haloiden bilden. Daraus darf man schliessen, dass für das Jodid die 2:3-Konstante im Vergleich zur 2:2-Konstante verhältnismässig, und natürlich auch absolut, grösser ist als für das Bromid und Chlorid.

Was die Reihenfolge der Wasserlöslichkeiten (1., 4, 5) sowohl der Merkuri- wie Merkurohaloide betrifft, so nehmen sie in vollem Einklange mit der Regel von Bodländer[2]) und der Theorie von Abegg und Bodländer[3]) gemäss der fallenden Elektroaffinität ab. Das Gleiche gilt von den Konstanten (6. und 8.) der Komplexbildung.

Das Verhältnis der Konstanten $K_1$ unter 8 ist ungefähr:

$$K_{Cl} : K_{Br} : K_J = 1 : 300 : 10000,$$

während Hellwig[4]) für die Silberhaloidkomplexe die entsprechenden Verhältnisse zu

$$1 : 2 : 445$$

fand. Man sieht, wie sehr die Verschiedenheit des Metalls, und vielleicht auch die des Komplextypus individuell wirken.

---

[1]) Christ. Vidensk. Selsk. Skrifter 1902, Nr. 12, S. 23.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 55 (1898).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 187 (1900).

Qualitativ dasselbe zeigt der Gang der Konstanten $K_5$ unter 6 für die Komplexbildung aus den Ionen; es ist nämlich:

$$K_{Cl} : K_{Br} : K_J : K_{CN} = 1 : 5.10^5 : 2{\cdot}1.10^{14} : 2{\cdot}5.10^{25}.$$

Die Dissociationskonstanten (10) der Merkurihaloide stehen nach ihrer Grössenordnung in einer in Anbetracht der Verschiedenheit der Wege und der Unsicherheit der Grundlagen (siehe Seite 19) sehr befriedigenden Übereinstimmung mit den Befunden von Luther[1]) und Morse[2]), wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | $HgJ_2$ |
|---|---|---|---|
| *Morse* | $1.10^{-14}$ | $2.10^{-18}$ | $1.10^{-25}$ |
| *Sherrill* | $1.10^{-14}$ | $6{\cdot}5.10^{-18}$ | $4.10^{-25}$ |
| *Luther* | $1{\cdot}5.10^{-14}$ | | |
| „ | $0{\cdot}2.10^{-14}$ | | |

Wir dürfen daraus schliessen, dass die Seite 717 angenommenen Ionenkonzentrationen in der Normalelektrode annähernd richtig sind.

Benutzen wir die Mittelwerte $1.10^{-14}$, $4{\cdot}5.10^{-18}$ und $2{\cdot}5.10^{-25}$ zur Berechnung der Löslichkeitsprodukte $s$ und der maximalen $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen in den gesättigten Merkurihaloidlösungen, so erhalten wir:

| in | $HgCl_2$ | $HgBr_2$ | $HgJ_2$ |
|---|---|---|---|
| $s$ = | $2{\cdot}6.10^{-15}$ | $8.10^{-20}$ | $3{\cdot}2.10^{-29}$ |
| $Hg^{\cdot\cdot}$ = | $9.10^{-6}$ | $27.10^{-8}$ | $2\ .10^{-10}$ |

Bodländer[3]) berechnet dafür aus den Bildungswärmen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| | $7.10^{-6}$ | $3{\cdot}8.10^{-8}$ | $3{\cdot}2.10^{-10}$ |

was in der Grössenordnung bemerkenswert übereinstimmt.

Vergleichen wir damit die unter 5. angeführten maximalen $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in den gesättigten Merkurosalzlösungen, nämlich:

| in | $Hg_2Cl_2$ | $Hg_2Br_2$ | $Hg_2J_2$ |
|---|---|---|---|
| $Hg_2^{\cdot\cdot}$ = | $1.10^{-6}$ | $7.10^{-8}$ | $3.10^{-10}$ |

so zeigt sich, dass die beiderlei maximalen Kationenkonzentrationen in merklicher Übereinstimmung der Grössenordnung stehen. Ein exakterer Vergleich ist wegen der Unsicherheit der zur Berechnung benutzten Konstanten nicht wohl angängig.

Man wird nicht einmal als sicher annehmen dürfen, dass etwa die maximale $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration wirklich kleiner sei, als die der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Bemerkenswert erscheint jedoch, dass in Übereinstimmung mit den

[1]) Zeitschr f. physik. Chemie **36,** 402 (1901).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **41,** 709 (1902).
[3]) Zeitschr f. physik. Chemie **27,** 58ff. (1898).

Äusserungen von Abegg und Bodländer[1]) trotz der ungeheuren Verschiedenheit der Gesamtlöslichkeiten der Merkuri- und Merkurosalze doch ihre Ionenkonzentrationen entsprechend der sehr kleinen Verschiedenheit in der Elektroaffinität von Merkuri- und Merkuroquecksilber[2]) einander so überraschend nahe liegen.

Die ungefähre Gleichheit der Quecksilberionenkonzentration in den gesättigten Merkuro- und Merkurihaloidlösungen schliesst es aus, dass beide festen Salze in irgend einer Lösung bei 25° nebeneinander im Gleichgewicht sind, da hier nach Ogg und Abel das Ionenverhältnis $\frac{Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = 120$ sein muss. Die Erfahrung zeigt auch, dass diese festen Merkurihaloide in Berührung mit Quecksilber durchweg in Merkurosalz übergehen, und dies kann man auch als eine gewisse Bestätigung für die annähernde Richtigkeit der Dissociationskonstanten der Merkurihaloide ansehen, auf denen ja die Berechnung der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration der gesättigten Merkurihaloidlösungen basiert.

An dieser Stelle ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **28**, 227 (1902).

[2]) Nach Abel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 377 (1901) ist die Differenz 0·06 Volt.

# Lebenslauf.

Ich, Miles Standish Sherrill, bin in Louisville (Kentucky U.S.A.) am 2. August 1877 geboren. Den ersten Schulunterricht genoss ich in meiner Geburtsstadt, wo ich die Elementarschule, von 1891—1893 die „High School“ besuchte. Von 1893—1895 studierte ich auf der „Phillips Academy“ Andover und erhielt das Reifezeugnis. Ich bezog darauf das „Massachusetts Institute of Technology“ zu Boston und erreichte hier im Jahre 1899 den Grad „Bachelor of Science“. Dann war ich ein Jahr als Assistent der analytischen Chemie an diesem Institut beschäftigt, wo ich auch im Jahre 1900 eine „Fellowship“ erhielt. Ich zog nach Deutschland und studierte von 1900—1901 an der Universität zu Leipzig und später von 1902—1903 an der Universität zu Breslau, wo ich am 22. Juli 1903 das Examen rigorosum bestand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Bodenstein, Cross, Fay, Frech, Gill, Luther, Moore, O. E. Meyer, Noyes, Norris, Ostwald, Talbot, W. H. Walker, Wislicenus, Whitney.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

# Thesen.

1. Viele chemische Verbindungen stellen keine stabilen Gleichgewichtszustände dar.

2. Die allotropen Modifikationen sind häufig als chemisch verschieden anzusehen.

3. Arrhenius' Hypothese über die Eiszeit ist gegenwärtig die beste.

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.